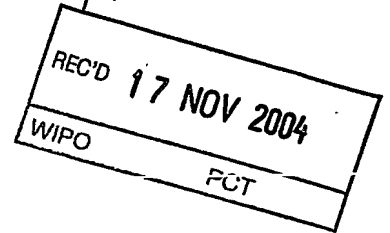


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP04/12358

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 52 139.9

Anmeldetag: 04. November 2003

Anmelder/Inhaber: Basell Polyolefine GmbH, 50389 Wesseling/DE

Bezeichnung: Organoübergangsmetallverbindung, Biscyclopentadienylligandsystem, Katalysatorsystem und Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen

IPC: C 07 F, C 08 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

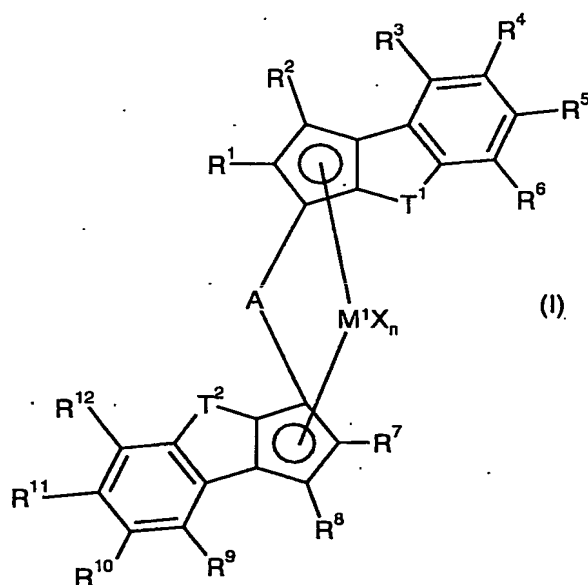
München, den 17. August 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hoß

Organoübergangsmetallverbindung, Biscyclopentadienylligandsystem, Katalysatorsystem und Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I)



worin

M^1 ein Element der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden ist,

X gleich oder verschieden ist und ein organischer oder anorganischer Rest ist, wobei zwei Reste X auch miteinander verbunden sein können,

n eine natürliche Zahl von 1 bis 4 ist,

T^1, T^2 gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -O-, -S-, -Se-, -Te-, $-N(R^{13})$ -, $-P(R^{13})$ -, $-As(R^{13})$ -, $-Sb(R^{13})$ -, $-Si(R^{13})_2$ -, $-C(R^{13}R^{14})-C(R^{13}R^{15})$ - und $-C(R^{14})=C(R^{15})$ -, stehen, worin R^{13} , R^{14} und R^{15} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten,

R^1, R^7 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten,

R^2 , R^8 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten,

R^3 , R^9 gleich oder verschieden sind und Halogen oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei R^3 ungleich Methyl ist, falls T^1 gleich $-C(H)=C(H)-$ ist,

R^4 , R^5 , R^6 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten, oder jeweils zwei benachbarte Reste R^4 , R^5 , R^6 , R^{10} , R^{11} und R^{12} zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein mono- oder polycyclisches, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bilden, das auch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen O, S, Se, Te, N, P, As, Sb und Si, enthalten kann,

oder,

falls T^1 oder T^2 für -O-, -S-, -Se- oder -Te- stehen, der Rest R^3 zusammen mit R^4 und/oder der Rest R^9 zusammen mit R^{10} jeweils ein mono- oder polycyclisches, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bildet, das auch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen O, S, Se, Te, N, P, As, Sb und Si, enthalten kann,

und

A eine Brücke bestehend aus einem zweibindigen Atom oder einer zweibindigen Gruppe ist.

Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung Biscyclopentadienylligandsysteme mit einem solchen Substitutionsmuster, Katalysatorsysteme enthaltend mindestens eine der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen, ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation mindestens eines Olefins in Gegenwart eines der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme sowie die so erhältlichen Polyolefine, die Verwendung der erfindungsgemäßen Biscyclopentadienylligandsysteme zur Herstellung von Organoübergangsmetallverbindungen und ein Verfahren zur Herstellung von Organoübergangsmetallverbindungen unter Verwendung der Biscyclopentadienylligandsysteme.

Die Forschung und Entwicklung zum Einsatz von Organoübergangsmetallverbindungen, insbesondere von Metallocenen als Katalysatorkomponenten für die Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen mit dem Ziel der Herstellung von maßgeschneiderten Polyolefinen wurde in den vergangenen 15 Jahren intensiv an Hochschulen und in der Industrie betrieben.

Inzwischen stellen neben den mittels Metallocenkatalysatorsystemen hergestellten Polyolefinen auf der Basis von Ethylen insbesondere die mittels Metallocenkatalysatorsystemen hergestellten Polyolefine auf der Basis von Propylen ein dynamisch wachsendes Marktsegment dar.

Bei Einsatz löslicher Metallocenverbindungen auf der Basis von Bis-(cyclopentadienyl)zirkonium-dialkyl bzw. -dihalogenuid in Kombination mit Alumoxanen erhält man ataktische Polypropylene.

Bisindenylsubstituierte ansa-Metallocene wurden insbesondere hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Herstellung von hochisotaktischen Polypropylenen mit hoher Kristallinität und hohem Schmelzpunkt optimiert. Weiterhin wurden bisindenylsubstituierte ansa-Metallocene gefunden, die sowohl zur Herstellung von hochisotaktischen Polypropylenen als auch zur Herstellung von hochmolekularen Propylen-Ethylen-Copolymeren, die beispielsweise als „Rubber-Phase“ bei der Herstellung von schlagzäh modifizierten Propylenpolymeren Verwendung finden, geeignet sind.

In Organometallics 2002, 21, 2842-2855 werden Metallocene beschrieben, deren Cyclopentadienylliganden anellierte Thiophenfragmente enthalten. Die Metallocene wurden nicht weiter zu Polymerisationkatalysatoren umgesetzt oder als solche getestet.

In EP 549900 werden benz-anellierte Bisindenylmetallocene beschrieben, die als Katalysator-komponente die Herstellung von hochisotaktischen Polypropylenen mit technisch relevanter Molmasse erlauben.

In EP 582194 werden bisindenylsubstituierte ansa-Metallocene mit einem speziellen Substitutionsmuster beschrieben, mit denen Polypropylene mit einer verminderten Isotaktizität zugänglich sind.

Bedarf besteht jedoch an Metallocenstrukturen, die sowohl Polypropylene mit noch geringerer Isotaktizität unter Beibehaltung einer hohen Molmasse zugänglich machen, als auch die Herstellung hochmolekularer Propylen-Ethylen-Copolymere erlauben. Außerdem besteht Bedarf an Metallocenstrukturen, die eine einfache Steuerung der reduzierten Isotaktizität der gewünschten Polypropylene erlauben. Weiterhin sollten diese Metallocene auch die Herstellung hochmolekularer, kristalliner Polyethylene mit hoher Dichte ermöglichen.

Die bekannten Metallocenkatalysatorsysteme weisen hinsichtlich des beschriebenen Eigenschaftsprofils noch Verbesserungsbedarf auf. Ein weiterer Gesichtspunkt bei der Suche nach neuen Katalysatorsystemen und Katalysatorkomponenten ist stets auch die wirtschaftliche Zugänglichkeit der neuen Katalysatorsysteme und Katalysatorkomponenten sowie ein wirtschaftliches und umweltfreundliches Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, neue Organoübergangsmetallverbindungen zu finden, die als Katalysatorbestandteil für die Olefinpolymerisation die Nachteile des

Standes der Technik vermeiden und eine gezielte Steuerung des Polymerisationsverhaltens und der Polymereigenschaften ermöglichen.

Demgemäß wurden die eingangs erwähnten Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) gefunden.

M^1 ist ein Element der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden, beispielsweise Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, bevorzugt Titan, Zirkonium, Hafnium, besonders bevorzugt Zirkonium oder Hafnium, und außerordentlich bevorzugt Zirkonium.

X ist gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und ist ein organischer oder anorganischer Rest, wobei zwei Reste X auch miteinander verbunden sein können. Bevorzugt steht X für Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom, Iod, vorzugsweise Chlor, Wasserstoff, C_1-C_{20} -, vorzugsweise C_1-C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl, C_2-C_{20} -, vorzugsweise C_2-C_4 -Alkenyl, C_6-C_{22} -, vorzugsweise C_6-C_{10} -Aryl, eine Alkylaryl- oder Arylalkylgruppe mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, $-OR^{16}$ oder $-NR^{16}R^{17}$, vorzugsweise $-OR^{16}$, wobei zwei Reste X auch miteinander verbunden sein können, vorzugsweise zwei Reste $-OR^{16}$. Zwei Reste X können ferner für einen substituierten oder unsubstituierten Dienliganden stehen, insbesondere einen 1,3-Dienliganden. Die Reste R^{16} und R^{17} stehen für C_1-C_{10} -, vorzugsweise C_1-C_4 -Alkyl, C_6-C_{15} -, vorzugsweise C_6-C_{10} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest.

Soweit nicht weiter eingeschränkt bedeutet Alkyl einen linearen, verzweigten oder auch cyclischen Rest wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl oder n-Octyl.

Der Index n ist eine natürliche Zahl von 1 bis 4, die häufig gleich der Oxidationszahl von M^1 minus 2 ist. Für die Elemente der 4. Gruppe des Periodensystems der Elemente ist n bevorzugt gleich 2.

T^1 und T^2 sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und stehen für eine zweibindige Gruppe, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $-O-$, $-S-$, $-Se-$, $-Te-$, $-N(R^{13})-$, $-P(R^{13})-$, $-As(R^{13})-$, $-Sb(R^{13})-$, $-Si(R^{13})_2-$, $-C(R^{13}R^{14})-C(R^{13}R^{15})-$ und $-C(R^{14})=C(R^{15})-$, bevorzugt $-O-$, $-S-$ und $-Se-$, insbesondere $-S-$, worin R^{13} , R^{14} und R^{15} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten. Bevorzugte Beispiele für die Reste R^{13} , R^{14} und R^{15} sind Wasserstoff, cyclische, verzweigte oder unverzweigte C_1-C_{20} -, vorzugsweise C_1-C_8 -Alkylreste, C_2-C_{20} -, vorzugsweise C_2-C_8 -Alkenylreste, C_6-C_{22} -, vorzugsweise C_6-C_{10} -Arylreste, Alkylaryl- oder Arylalkylreste mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, wobei die Reste auch halogeniert sein können oder die Reste R^{13} , R^{14} und R^{15} stehen für substituierte oder unsubstituierte,

gesättigte oder ungesättigte, insbesondere aromatische heterocyclische Reste mit 2 bis 40, insbesondere 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, die mindestens ein Heteroatom, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Elemente bestehend aus O, N, S und P, insbesondere N, enthalten. Besonders bevorzugt stehen R^{14} und R^{15} für Wasserstoff oder Methyl, insbesondere Wasserstoff.

R^1 und R^7 sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise C_1 - C_{40} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_2 - C_{40} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, Arylalkyl, Arylalkenyl oder Alkylaryl mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, oder ein C_2 - C_{40} -heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen O, N, S, P und Se, insbesondere O, N und S, wobei der heteroaromatische Rest mit weiteren Resten R^{18} substituiert sein kann, wobei R^{18} ein organischer Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, der insbesondere wie R^{16} definiert ist, und mehrere Reste R^{18} gleich oder verschieden sein können.

Bevorzugt sind R^1 und R^7 Wasserstoff, ein cyclischer, verzweigter oder unverzweigter, bevorzugt unverzweigter C_1 - C_{20} -, vorzugsweise C_1 - C_{10} -Alkylrest, ein C_6 - C_{22} -, vorzugsweise C_6 - C_{14} -Arylrest, ein Arylalkyl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, oder ein C_4 - C_{24} -heteroaromatischer Rest ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus substituierten oder unsubstituierten Thienylresten, substituierten oder unsubstituierten Furylresten und substituierten oder unsubstituierten Pyrrolylresten, wobei die Substituenten an den fünfgliedrigen heteroaromatischen Resten bevorzugt C_1 - C_4 -Alkylreste oder C_6 - C_{20} -, bevorzugt C_6 - C_{10} -Arylreste, insbesondere Methyl, Ethyl oder Phenyl sind.

Besonders bevorzugte sind R^1 und R^7 unverzweigte C_1 - C_{10} -Alkylreste, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Hexyl.

R^2 und R^8 sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise C_1 - C_{40} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_2 - C_{40} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, Arylalkyl, Arylalkenyl oder Alkylaryl mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, oder ein C_2 - C_{40} -heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen O, N, S, P und Se, insbesondere O, N und S, wobei der heteroaromatische Rest mit weiteren Resten R^{18} substituiert sein kann, wobei R^{18} ein organischer Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, der insbesondere wie R^{16} definiert ist, und mehrere Reste R^{18} gleich oder verschieden sein können.

Bevorzugt sind R^2 und R^8 gleich Wasserstoff.

R^3 und R^9 sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere Fluor oder Chlor, oder einen organischen Rest mit 1 bis 40, insbesondere 3 bis 40 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise C_1 - C_{40} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_2 - C_{40} -Alkenyl, C_6 - C_{40} -Aryl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, Arylalkyl, Arylalkenyl oder Alkylaryl mit 1 bis 10, vor-

zugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, oder ein C₂-C₄₀-heterocyclischer, insbesondere heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen O, N, S, P und Se, insbesondere O, N und S, wobei der heterocyclische Rest mit weiteren Resten R¹⁸ substituiert sein kann, wobei R¹⁸ ein organischer Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, der insbesondere wie R¹⁶ definiert ist, und mehrere Reste R¹⁸ gleich oder verschieden sein können, wobei R³ ungleich Methyl ist, falls T¹ gleich -C(H)=C(H)- ist.

Bevorzugt stehen R³ und R⁹ für in α -Position verzweigte organische Reste mit 3 bis 40 Kohlenstoffatomen, wobei ein in α -Position verzweigter Rest ein solcher ist, dessen verknüpfendes α -Atom mindestens zwei von Wasserstoff verschiedene direkt gebundene Atome und höchstens ein direkt gebundenes Wasserstoffatom trägt. Bevorzugt handelt es sich bei dem verknüpfenden α -Atom um Kohlenstoff.

Besonders bevorzugt stehen die Reste R³ und R⁹ für in α -Position verzweigtes C₃-C₂₀-, vorzugsweise C₃-C₁₀-Alkyl, C₃-C₂₀-, vorzugsweise C₃-C₈-Alkenyl, C₆-C₂₂-, vorzugsweise C₆-C₁₀-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Arylalkenyl mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, C₃-C₁₂-, bevorzugt C₅-C₈-Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, oder die Reste R³ und R⁹ stehen für gesättigte oder ungesättigte heterocyclische Reste mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen O, N, S, P und Si, bevorzugt O, N und S, wobei carbocyclische oder heterocyclische Reste mit weiteren Resten R¹⁸ substituiert sein können, wobei R¹⁸ ein organischer Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, der insbesondere wie R¹⁶ definiert ist, und mehrere Reste R¹⁸ gleich oder verschieden sein können.

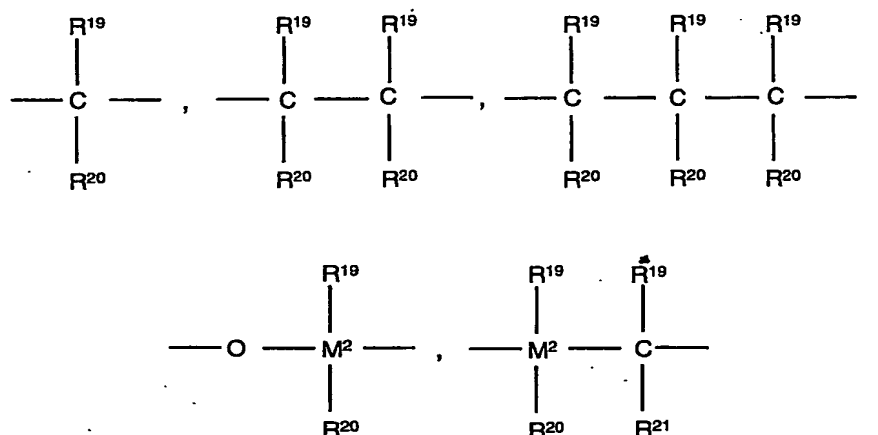
Beispiele für bevorzugte Reste R³ und R⁹ sind Isopropyl, Cyclobutyl, 1-Methylpropyl, 1-Methylbutyl, 1-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, t-Butyl, Cyclopent-2-enyl, Cyclopent-3-enyl, Cyclohex-2-enyl, Cyclohex-3-enyl, para-Methylcyclohexyl, Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, Phenyl, 2-Tolyl, 3-Tolyl, 4-Tolyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Phenanthryl, Thienyl, Furyl, Methylthienyl, Methylfuryl, Trifluormethyl oder Trimethylsilyl.

R⁴, R⁵, R⁶, R¹⁰, R¹¹ und R¹² sind gleich oder verschieden und bedeuten Wasserstoff, Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere Fluor oder Chlor, oder ein organischer Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₂-C₄₀-Alkenyl, C₆-C₄₀-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, Arylalkyl, Arylalkenyl oder Alkylaryl mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, oder ein C₂-C₄₀-heterocyclischer, insbesondere heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen O, N, S, P und Se, insbesondere O, N und S, wobei der heterocyclische Rest mit weiteren Resten R¹⁸ substituiert sein kann, wobei R¹⁸ ein organischer Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, der insbesondere wie R¹⁶ definiert ist, und mehrere Reste R¹⁸ gleich oder verschieden sein können, oder jeweils zwei benachbarte Reste R⁴, R⁵, R⁶, R¹⁰, R¹¹ und R¹² zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein mono- oder polycyclisches, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem mit 1 bis 40, bevorzugt 4 bis 30

Kohlenstoffatomen bilden, das auch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen O, S, Se, Te, N, P, As, Sb und Si, insbesondere O, N und S enthalten kann. Bevorzugt sind R^4 , R^5 , R^{10} und R^{11} gleich und bedeuten Wasserstoff und R^6 und R^{12} sind wie voranstehend definiert.

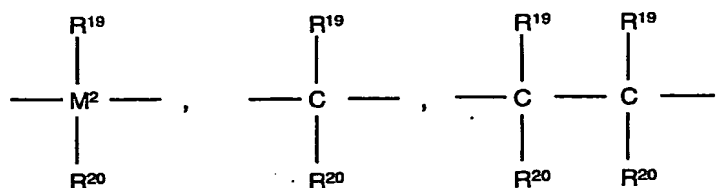
Falls T^1 oder T^2 für -O-, -S-, -Se- oder -Te- stehen, kann der Rest R^3 zusammen mit R^4 und/oder der Rest R^9 zusammen mit R^{10} jeweils ein mono- oder polycyclisches, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bilden, das auch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen O, S, Se, Te, N, P, As, Sb und Si, insbesondere O, S und N, enthalten kann. Bevorzugt bilden R^3 mit R^4 und/oder R^9 mit R^{10} zusammen mit den jeweils beiden weiteren Kohlenstoffatomen 5- und 6-gliedrige Ringsysteme, die bevorzugt aromatisch sind.

A ist eine Brücke bestehend aus einem zweibindigen Atom oder einer zweibindigen Gruppe. Beispiele für A sind:



- $B(R^{19})$ -, - $B(NR^{19}R^{20})$ -, - $Al(R^{19})$ -, -O-, -S-, - $S(O)$ -, - $S(O_2)$ -, - $N(R^{19})$ -,
- $C(O)$ -, - $P(R^{19})$ - oder - $P(O)(R^{19})$ -,

bevorzugt



wobei

M² Silicium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silicium oder Germanium, besonders bevorzugt Silicium ist, und

R¹⁹, R²⁰ und R²¹ sind gleich oder verschieden und bedeuten jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Trimethylsilylgruppe, eine C₁-C₁₀-, bevorzugt C₁-C₃-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-, bevorzugt C₁-C₃-Alkoxygruppe, eine C₇-C₁₅-Alkylaryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-, bevorzugt C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₆-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder zwei benachbarte Reste bilden jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen für A sind die Brücken:

Dimethylsilandiyl, Methylphenylsilandiyl, Diphenylsilandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethyliden, 1-Methylethyliden, 1,1-Dimethylethyliden, 1,2-Dimethylethyliden, 1,1,2,2-Tetramethylethyliden, Dimethylmethyliden, Phenylmethylmethyliden oder Diphenylmethyliden, insbesondere Dimethylsilandiyl, Diphenylsilandiyl und Ethyliden.

Die Reste R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰ und R²¹ können erfindungsgemäß anstelle von Kohlenstoffatomen oder Wasserstoffatomen weitere Heteroatome, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Si, N, P, O, S, F und Cl, oder funktionelle Gruppen enthalten, ohne die Polymerisationseigenschaften der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindung zu verändern, solange diese Heteroatome oder funktionellen Gruppen unter den Polymerisationsbedingungen chemisch inert sind.

Weiterhin sind die Substituenten gemäß der vorliegenden Erfindung, soweit nicht weiter eingeschränkt, wie folgt definiert:

Der Begriff "organischer Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen", wie vorliegend verwendet, bezeichnet beispielsweise C₁-C₄₀-Alkylreste, C₁-C₁₀-Fluoralkylreste, C₁-C₁₂-Alkoxyreste, gesättigte C₃-C₂₀-heterocyclische Reste, C₆-C₄₀-Arylreste, C₂-C₄₀-heteroaromatische Reste, C₆-C₁₀-Fluorarylreste, C₆-C₁₀-Aryloxyreste, C₃-C₁₈-Trialkylsilylreste, C₂-C₂₀-Alkenylreste, C₂-C₂₀-Alkynylreste, C₇-C₄₀-Arylalkylreste oder C₆-C₄₀-Arylalkenylreste. Ein organischer Rest leitet sich jeweils von einer organischen Verbindung ab. So leiten sich von der organischen Verbindung Methanol prinzipiell drei verschiedene organische Reste mit 1 Kohlenstoffatom ab, nämlich Methyl (H₃C-), Methoxy (H₃C-O-) und Hydroxymethyl (HOC(H₂)-).

Der Begriff "Alkyl", wie vorliegend verwendet, beinhaltet lineare oder ein- bzw. ggf. auch mehrfach verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffe, die auch cyclisch sein können. Bevorzugt ist ein C₁-C₁₈-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Isopropyl, Isobutyl, Isopentyl, Isohexyl, sec-Butyl oder tert-Butyl.

Der Begriff "Alkenyl", wie vorliegend verwendet, beinhaltet lineare oder ein- bzw. ggf. auch mehrfach verzweigte Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer, ggf. auch mehreren C-C-Doppelbindungen, die kumuliert oder alterniert sein können.

Der Begriff „gesättigter heterocyclischer Rest“, wie vorliegend verwendet, bezeichnet beispielsweise mono- oder polycyclische, substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffreste, in denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome, CH-Gruppen und / oder CH₂-Gruppen durch Heteroatome vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, S, N und P ersetzt sind. Bevorzugte Beispiele für substituierte oder unsubstituierte gesättigte heterocyclische Reste sind Pyrrolidinyl, Imidazolidinyl, Pyrazolidinyl, Piperidyl, Piperazinyl, Morpholinyl, Tetrahydrofuranyl, Tetrahydropyranyl, Tetrahydrothiophenyl und dergleichen, sowie mit Methyl-, Ethyl, Propyl-, Isopropyl- und tert-Butylresten substituierte Derivate davon.

Der Begriff "Aryl", wie vorliegend verwendet, bezeichnet beispielsweise aromatische und gegebenenfalls auch kondensierte polyaromatische Kohlenwasserstoffsubstituenten, die gegebenenfalls mit linearem oder verzweigtem C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₂-C₁₀-Alkenyl oder Halogen, insbesondere Fluor, ein- oder mehrfach substituiert sein können. Bevorzugte Beispiele für substituierte und unsubstituierte Arylreste sind insbesondere Phenyl, Pentafluorphenyl, 4-Methylphenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Propylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-*tert*-Butylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 1-Naphthyl, 9-Anthryl, 9-Phenanthryl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-*tert*-butylphenyl oder 4-Trifluormethylphenyl.

Der Begriff "heteroaromatischer Rest", wie vorliegend verwendet, bezeichnet beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffreste, in denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Stickstoff-, Phosphor-, Sauerstoff- oder Schwefelatome oder Kombinationen davon ersetzt sind. Diese können wie die Arylreste gegebenenfalls mit linearem oder verzweigtem C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl oder Halogen, insbesondere Fluor, ein- oder mehrfach substituiert sein. Bevorzugte Beispiele sind Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyridyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl und dergleichen, sowie mit Methyl-, Ethyl, Propyl-, Isopropyl- und tert-Butylresten substituierte Derivate davon.

Der Begriff "Arylalkyl", wie vorliegend verwendet, bezeichnet beispielsweise arylhaltige Substituenten, deren Arylrest über eine Alkylkette mit dem entsprechenden Rest des Moleküls verknüpft ist. Bevorzugte Beispiele sind Benzyl, substituiertes Benzyl, Phenethyl, substituiertes Phenethyl und dergleichen.

Mit Fluoralkyl und Fluoraryl ist gemeint, dass mindestens ein, bevorzugt mehrere und maximal alle Wasserstoffatome des entsprechenden Substituenten durch Fluoratome ausgetauscht sind. Beispiele erfindungsgemäß bevorzugter fluorhaltiger Substituenten sind Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Pentafluorphenyl, 4-Trifluormethylphenyl, 4-Perfluor-*tert*-Butylphenyl und dergleichen.

Bevorzugt sind Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I), worin

M^1 ein Element der 4. Gruppe des Periodensystems der Elemente ist, bevorzugt Zirkonium oder Hafnium, insbesondere Zirkonium,

n gleich 2 ist,

T^1, T^2 gleich sind und -O-, -S-, -Se- oder -Te- bedeuten, bevorzugt -O- oder -S-, insbesondere -S-,

R^1, R^7 gleich sind und einen C_1 - C_{10} -Alkylrest bedeuten, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, n-Hexyl, Cyclohexyl oder n-Decyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl, insbesondere Methyl,

R^2, R^8 gleich sind und Wasserstoff bedeuten,

R^3, R^9 gleich oder verschieden sind und einen substituierten oder unsubstituierten C_6 - C_{40} -Arylrest oder C_2 - C_{40} -heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe O, N, S und P bedeuten, bevorzugt einen substituierten oder unsubstituierten C_6 - C_{40} -Arylrest wie beispielsweise Phenyl, 2-Tolyl, 3-Tolyl, 4-Tolyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-(tert-butyl)-phenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Phenanthrenyl, p-Isopropylphenyl, p-tert-Butylphenyl, p-s-Butylphenyl, p-Cyclohexylphenyl und p-Trimethylsilylphenyl, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 3,5-Dimethylphenyl und p-tert-Butylphenyl,

R^4, R^5, R^{10} und R^{11} gleich sind und Wasserstoff bedeuten,

R^6, R^{12} gleich sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten, wie beispielsweise ein cyclischer, verzweigter oder unverzweigter C_1 - C_{20} -, vorzugsweise C_1 - C_{10} -Alkylrest, ein C_2 - C_{20} -, vorzugsweise C_2 - C_8 -Alkenylrest, ein Arylalkylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 14, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Phenyl, Naphthyl, Benzyl oder 2-Phenylethyl, insbesondere Wasserstoff, Methyl oder Isopropyl,

A eine substituierte Silylengruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Ethylengruppe bedeutet, bevorzugt eine substituierte Silylengruppe, wie beispielsweise Dimethylsilylandiyl, Methylphenylsilylandiyl, Methyl-tert.-butyl-silylandiyl oder Diphenylsilylandiyl, insbesondere Dimethylsilylandiyl.

und

die anderen Variablen die Bedeutung wie in Formel (I) haben.

Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für erfindungsgemäße Organo-übergangsmetallverbindungen der Formel (I) sind:

[Dimethylsilylandiyl-(2-methyl-8-phenyl-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,

[Dimethylsilylandiyl-(2,5-dimethyl-8-phenyl-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,

[Dimethylsilylandiyl-(2,5,8-trimethyl-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,

[Dimethylsilylandiyl-(2-methyl-8-chloro-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,

[Dimethylsilylandiyl-(2-methyl-8-isopropyl-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,

[Dimethylsilylandiyl-(2,8-dimethyl-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,

[Dimethylsilylandiyl-(2-methyl-8-tolyl-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,

[Dimethylsilylandiyl-(2-methyl-8-methoxy-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,

[Dimethylsilylandiyl-(2-methyl-8-phenyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,

[Dimethylsilylandiyl-(2-methyl-8-phenyl-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)(2,8-dimethyl-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)]-zirkonium(IV)dichlorid,

[Dimethylsilylandiyl-(2-isopropyl-8-phenyl-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)(2,8-dimethyl-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)]-zirkonium(IV)dichlorid,

[Dimethylsilylandiyl-([8-methyl-2-(5-methyl-furan-2-yl)-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)(2,8-dimethyl-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)]-zirkonium(IV)dichlorid,

[Dimethylsilylandiyl-(2-methyl-8-phenyl-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)(2,5-dimethyl-3-phenyl-6H-cyclopenta[b]thiophen-6-yliden)]-zirkonium(IV)dichlorid,

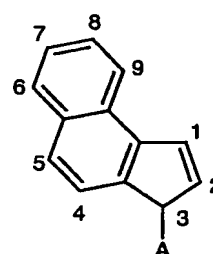
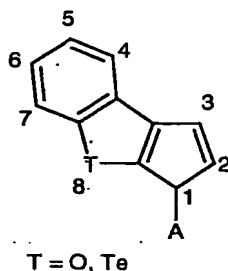
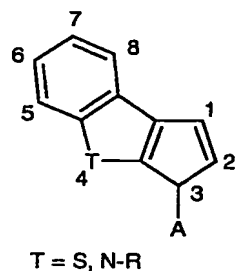
[Dimethylsilylandiyl-(2-methyl-8-phenyl-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)(2-methyl-cyclopenta[a]naphthalen-3-yliden)]-zirkonium(IV)dichlorid,

[Dimethylsilylandiyl-(9-methyl-7-thia-pentaleno[1,2-a]naphthalen-8-yliden)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,

[Dimethylsilylandiyl-(2,9-dimethylcyclopenta[a]naphthalen-3-yliden)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,

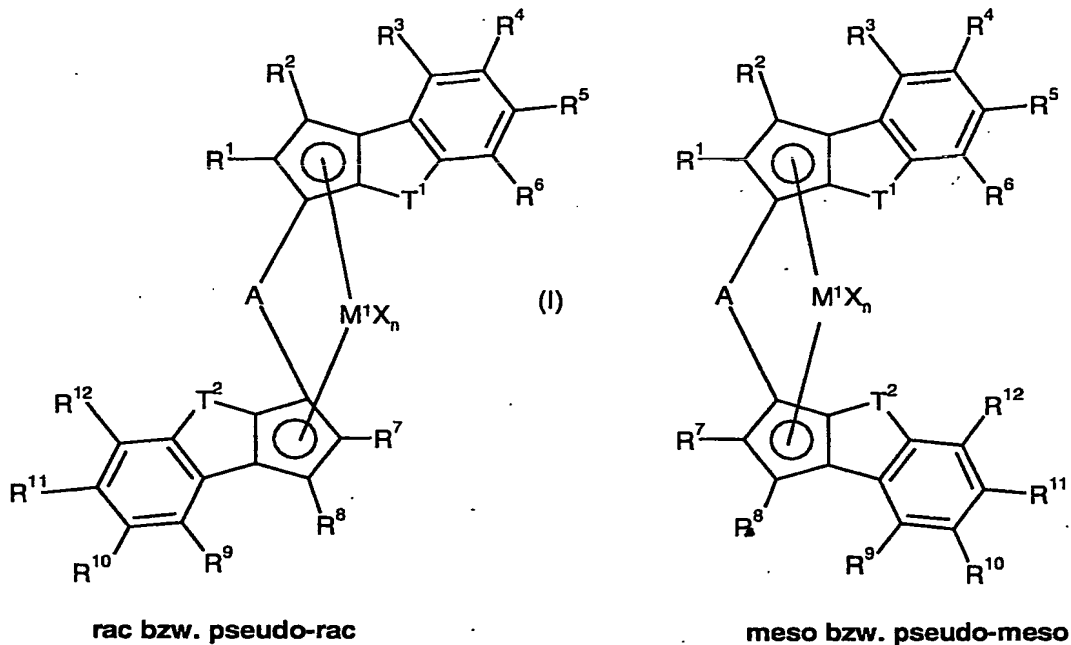
[Dimethylsilandiyl-(2,6,9-trimethylcyclopenta[a]naphthalen-3-yliden)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,
 [Dimethylsilandiyl-(2,6,9-trimethyl-4,5-dihydro-cyclopenta[a]naphthalen-3-yliden)₂]-
 zirkonium(IV)dichlorid,
 [Dimethylsilandiyl-(2,4-dimethyl-8-phenyl-cyclopenta[b]indol-3-yl)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,
 [Dimethylsilandiyl-(2,4-dimethyl-8-tolyl-cyclopenta[b]indol-3-yl)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,
 [Dimethylsilandiyl-(2-methyl-4-phenyl-8-oxa-cyclopenta[a]inden-1-yl)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,
 [Dimethylsilandiyl-(2-methyl-4-phenyl-8-tellura-cyclopenta[a]inden-1-yl)₂]-zirkonium dichlorid,
 [Ethylen-(2-methyl-8-phenyl-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,
 [Ethylen-(2,5-dimethyl-8-phenyl-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,
 [Ethylen-(2,5,8-trimethyl-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,
 [Ethylen-(2-methyl-8-chloro-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,
 [Ethylen-(2-methyl-8-isopropyl-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,
 [Ethylen-(2,8-dimethyl-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,
 [Diisopropylamidoboran-(2-methyl-4-phenyl-8-oxa-cyclopenta[a]inden-1-yl)₂]-
 zirkonium(IV)dichlorid,
 [Diisopropylamidoboran-(2-methyl-8-phenyl-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)₂]-
 zirkonium(IV)dichlorid,
 [Diisopropylamidoboran-(2,5,8-trimethyl-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)₂]-
 zirkonium(IV)dichlorid,
 [Diisopropylamidoboran-(2,6,9-trimethylcyclopenta[a]naphthalen-3-yliden)₂]-
 zirkonium(IV)dichlorid,
 [Diisopropylamidoboran-(2,4-dimethyl-8-tolyl-cyclopenta[b]indol-3-yl)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,
 [Methylen-(2,4-dimethyl-8-tolyl-cyclopenta[b]indol-3-yl)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,
 [Methylen-(2-methyl-4-phenyl-8-oxa-cyclopenta[a]inden-1-yl)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,
 [Methylen-(2,6,9-trimethylcyclopenta[a]naphthalen-3-yliden)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,
 [Methylen-(2-methyl-8-phenyl-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,
 [Methylen-(2-methyl-8-isopropyl-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,
 [Methylen-(2-methyl-8-phenyl-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)(2-isopropyl-4-phenyl-1H-
 inden-1-yl)]-zirkonium(IV)dichlorid,
 [Diphenylmethylen-(2-methyl-4-phenyl-8-oxa-cyclopenta[a]inden-1-yl)₂]-zirkonium(IV)dichlorid,
 [Diphenylmethylen-(2-methyl-8-isopropyl-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yliden)₂]-
 zirkonium(IV)dichlorid,

Die Nummerierung der Ringatome erfolgt entsprechend dem nachfolgenden Schema:



Die erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) zeichnen sich insbesondere dadurch aus, dass sie die Herstellung von Propylenhomopolymerisaten mit verminderter Isotaktizität, die Herstellung sehr propylenreicher „Propylen-Ethylen-Rubber“ mit hohen Molmassen und die Herstellung kristalliner Polyethylene mit hohen Dichten und hohen Molekulargewichten ermöglichen.

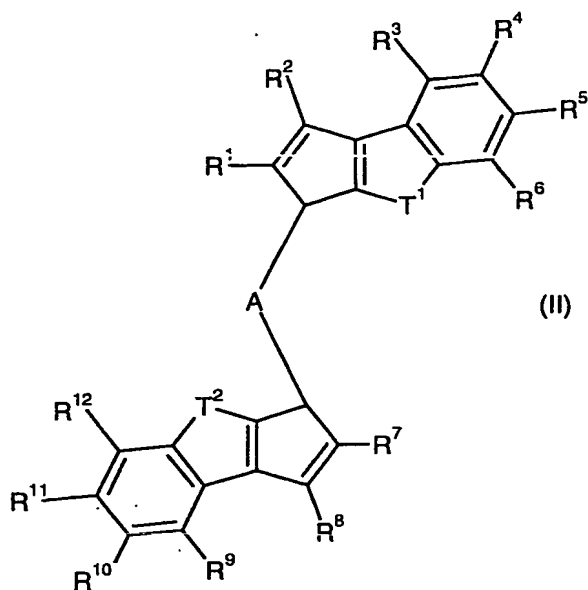
Die erfindungsgemäßen Metallocene der Formel (I) lassen sich nach Methoden wie in WO 03045964 beschrieben herstellen. Dabei fallen die Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) üblicherweise jeweils zusammen mit einem weiteren Diastereomer an.



Die Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) (rac bzw. pseudo-rac) können bei der Katalysatorherstellung auch als Diastereomergemisch zusammen mit den bei ihrer Synthese mit erzeugten unerwünschten Diastereomeren (meso bzw. pseudo-meso) eingesetzt werden.

Die Trennung der Diastereomere ist im Prinzip bekannt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Biscyclopentadienylligandsysteme der Formel (II)



oder ihrer Doppelbindungsisomere,

worin die Variablen R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , T^1 , T^2 und A wie in Formel (I) definiert sind.

Besonders bevorzugt sind Biscyclopentadienylligandsysteme der Formel (II),

worin

T^1 , T^2 gleich sind und -O-, -S-, -Se- oder -Te- bedeuten, bevorzugt -O- oder -S-, insbesondere -S-,

R^1 , R^7 gleich sind und einen C_1 - C_{10} -Alkylrest bedeuten, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, n-Hexyl, Cyclohexyl oder n-Decyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl, insbesondere Methyl,

R^2 , R^8 gleich sind und Wasserstoff bedeuten,

R^3 , R^9 gleich oder verschieden sind und einen substituierten oder unsubstituierten C_6 - C_{40} -Arylrest oder C_2 - C_{40} -heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe O, N, S und P bedeuten, bevorzugt einen substituierten oder unsubstituierten C_6 - C_{40} -Arylrest wie beispielsweise Phenyl, 2-Tolyl, 3-Tolyl, 4-Tolyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-(tert-butyl)-phenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Phenanthrenyl, p-Isopropylphenyl, p-tert-

Butylphenyl, p-s-Butylphenyl, p-Cyclohexylphenyl und p-Trimethylsilylphenyl, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl, 3,5-Dimethylphenyl und p-tert-Butylphenyl,

R^4 , R^5 , R^{10} und R^{11} gleich sind und Wasserstoff bedeuten,

R^6 , R^{12} gleich sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten, wie beispielsweise ein cyclischer, verzweigter oder unverzweigter C_1 - C_{20} -, vorzugsweise C_1 - C_{10} -Alkylrest, ein C_2 - C_{20} -, vorzugsweise C_2 - C_8 -Alkenylrest, ein Arylalkylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 14, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Phenyl, Naphthyl, Benzyl oder 2-Phenylethyl, insbesondere Wasserstoff, Methyl oder Isopropyl,

und

A eine substituierte Silylengruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Ethylengruppe bedeutet, bevorzugt eine substituierte Silylengruppe, wie beispielsweise Dimethylsilandiyl, Methylphenylsilandiyl, Methyl-tert.-butyl-silandiyl oder Diphenylsilandiyl, insbesondere Dimethylsilandiyl.

Das Substitutionsmuster der Biscyclopentadienylligandsysteme der Formel (II) ist entscheidend für die besonderen Polymerisationseigenschaften der diese Biscyclopentadienylligandsysteme enthaltenden Organoübergangsmetallverbindungen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Biscyclopentadienylligandsystems der Formel (II) zur Herstellung einer Organoübergangsmetallverbindung, bevorzugt zur Herstellung einer Organoübergangsmetallverbindung mit einem Element der 4. Gruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Zirkonium.

Somit ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer Organoübergangsmetallverbindung enthaltend die Umsetzung eines Biscyclopentadienylligandsystems der Formel (II) oder eines daraus hergestellten Bisanions mit einer Übergangsmetallverbindung Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Üblicherweise wird ein Ligandsystem der Formel (II) zunächst mit einer Base wie beispielsweise n-Butyllithium zweifach deprotoniert und anschließend mit einer geeigneten Übergangsmetallquelle wie beispielsweise Zirkoniumtetrachlorid umgesetzt. Alternativ kann jedoch auch das neutrale Biscyclopentadienylligandsystem der Formel (II) direkt mit einer geeigneten Übergangsmetallquelle, die über stark basische Liganden verfügt, wie beispielsweise Tetrakis(dimethylamino)-zirkonium umgesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) sind besonders in Gegenwart geeigneter Cokatalysatoren ein hochaktiver Katalysatorbestandteil für die Polymerisation von Olefinen.

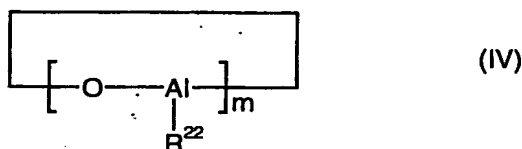
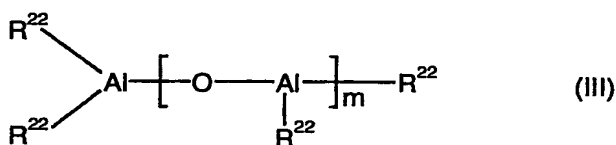
Der Cokatalysator, der zusammen mit der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) ein polymerisationsaktives Katalysatorsystem bildet, ist in der Lage die Organoübergangsmetallverbindung in eine gegenüber mindestens einem Olefin polymerisationsaktive Spezies zu überführen. Der Cokatalysator wird daher gelegentlich auch als aktivierende Verbindung bezeichnet. Häufig stellt die polymerisationsaktive Übergangsmetallspezies eine kationische Spezies dar. In diesem Fall wird der Cokatalysator auch häufig als kationenbildende Verbindung bezeichnet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Katalysatorsystem zur Polymerisation von Olefinen enthaltend mindestens eine Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) und mindestens einen Cokatalysator, der in der Lage ist, die Organoübergangsmetallverbindung in eine gegenüber mindestens einem Olefin polymerisationsaktive Spezies zu überführen.

Geeignete Cokatalysatoren bzw. kationenbildende Verbindungen sind z.B. Verbindungen vom Typ eines Aluminoxans, einer starken neutralen Lewis-Säure, einer ionischen Verbindung mit lewissaurem Kation oder einer ionischen Verbindung mit Brönsted-Säure als Kation. Bevorzugt wird ein Aluminoxan als Cokatalysator.

Im Falle von Metallocenkomplexen als Organoübergangsmetallverbindung werden die Cokatalysatoren häufig auch als metalloceniumionenbildende Verbindungen bezeichnet.

Als Aluminoxane können beispielsweise die in der WO 00/31090, beschriebenen Verbindungen eingesetzt werden. Besonders geeignet sind offenkettige oder cyclische Aluminoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (III) oder (IV)



wobei

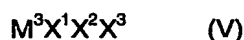
R^{22} eine C₁-C₄-Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

Die Herstellung dieser oligomeren Aluminoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser. In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Aluminoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Aluminoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

Weiterhin können anstelle der Aluminoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (III) oder (IV) auch modifizierte Aluminoxane eingesetzt werden, bei denen teilweise die Kohlenwasserstoffreste oder Wasserstoffatome durch Alkoxy-, Aryloxy-, Siloxy- oder Amidreste ersetzt sind.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die erfindungsgemäße Organoübergangsmetalverbindung der Formel (I) und die Aluminoxanverbindungen in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus den Aluminoxanverbindungen und dem Übergangsmetall aus der Organoübergangsmetalverbindung im Bereich von 10:1 bis 1000:1, bevorzugt im Bereich von 20:1 bis 500:1 und insbesondere im Bereich von 30:1 bis 400:1, liegt.

Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (V)



bevorzugt, in denen

M^3 ein Element der 13. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

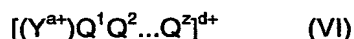
X^1 , X^2 und X^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryl, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

Weitere Beispiele für starke, neutrale Lewissäuren sind in der WO 00/31090 genannt.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (V), in der X^1 , X^2 und X^3 gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

Starke neutrale Lewissäuren, die sich als Cokatalysator bzw. kationenbildende Verbindungen eignen, sind auch die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung einer Boronsäure mit zwei Äquivalenten eines Aluminiumtrialkyls oder die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung eines Aluminiumtrialkyls mit zwei Äquivalenten einer aciden fluorierten, insbesondere perfluorierten Kohlenstoffverbindung wie Pentafluorphenol oder Bis-(pentafluorphenyl)-borinsäure.

Als ionische Verbindungen mit lewis-sauren Kationen sind salzartige Verbindungen des Kations der allgemeinen Formel (VI)



geeignet, in denen

- Y ein Element der 1. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet,
- Q^1 bis Q^z für einfach negativ geladene Reste wie C_1-C_{28} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C_3-C_{10} -Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C_1-C_{10} -Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C_1-C_{28} -Alkoxy, C_6-C_{15} -Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen stehen,
- a für eine ganze Zahl von 1 bis 6 und
- z für eine ganze Zahl von 0 bis 5 steht, und
- d der Differenz $a - z$ entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nichtkoordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Salze mit nicht koordinierenden Anionen können auch durch Zusammengabe einer Bor- oder Aluminiumverbindung, z.B. einem Aluminiumalkyl, mit einer zweiten Verbindung, die durch Reaktion zwei oder mehrere Bor- oder Aluminiumatome verknüpfen kann, z.B. Wasser, und einer dritten Verbindung, die mit der Bor- oder Aluminiumverbindung eine ionisierende ionische Verbindung bildet, z.B. Triphenylchlormethan, hergestellt werden. Zusätzlich kann eine vierte Verbindung, die ebenfalls mit der Bor- oder Aluminiumverbindung reagiert, z.B. Pentafluorphenol, hinzugefügt werden.

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen haben vorzugsweise ebenfalls nicht-kordinierende Gegenionen. Als Brönstedsäure werden insbesondere protonierte Amin- oder Anilinderivate bevorzugt. Bevorzugte Kationen sind N,N-Dimethylanilinium, N,N-Dimethylcyclohexylammonium und N,N-Dimethylbenzylammonium sowie Derivate der beiden letztgenannten.

Bevorzugte ionische Verbindungen als Cokatalysatoren bzw. kationenbildende Verbindungen sind vor allem N,N-Dimethylaniliniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borat, N,N-Dimethylcyclohexylammoniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borat oder N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borat.

Es können auch zwei oder mehrere Boratanionen miteinander verbunden sein, wie in dem Dianion $[(C_6F_5)_2B-C_6F_4-B(C_6F_5)_2]^{2-}$, oder das Boratanion kann über eine Brücke mit einer geeigneten funktionellen Gruppe auf der Oberfläche eines Trägerpartikels gebunden sein.

Weitere geeignete Cokatalysatoren bzw. kationenbildende Verbindungen sind in der WO 00/31090 aufgelistet.

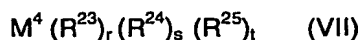
Die Menge an starken, neutralen Lewissäuren, ionischen Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen beträgt üblicherweise 0,1 bis 20 Äquivalente, bevorzugt 1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf die erfindungsgemäße Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I).

Geeignete Cokatalysatoren bzw. kationenbildende Verbindungen sind auch Bor-Aluminium-Verbindungen wie Di-[bis(pentafluorophenylboroxy)]methylalan. Entsprechende Bor-Aluminium-Verbindungen sind beispielsweise in der WO 99/06414 offenbart.

Es können auch Gemische aller zuvor genannten Cokatalysatoren bzw. kationenbildenden Verbindungen eingesetzt werden. Bevorzugte Mischungen enthalten Aluminoxane, insbesondere Methylaluminoxan, und eine ionische Verbindung, insbesondere eine, die das Tetrakis(pentafluorophenyl)borat-Anion enthält, und/oder eine starke neutrale Lewissäure, insbesondere Tris(pentafluorophenyl)boran.

Vorzugsweise werden sowohl die erfindungsgemäße Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) als auch die Cokatalysatoren bzw. kationenbildenden Verbindungen in einem Lösungsmittel eingesetzt, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylole und Toluol, bevorzugt sind.

Der Katalysator kann zusätzlich noch eine Metallverbindung der allgemeinen Formel (VII),



in der

- M^4 ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der 13. Gruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,
- R^{23} Wasserstoff, C_1 – C_{10} –Alkyl, C_6 – C_{15} –Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C–Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C–Atomen im Arylrest ist,
- R^{24} und R^{25} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, C_1 – C_{10} –Alkyl, C_6 – C_{15} –Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C–Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C–Atomen im Arylrest bedeuten,
- r eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist,
- und
- s und t ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe $r+s+t$ der Wertigkeit von M^4 entspricht,

enthalten, wobei die Metallverbindung der Formel (VII) üblicherweise nicht identisch mit dem Kokatalysator bzw. der kationenbildenden Verbindung ist. Es können auch Mischungen verschiedener Metallverbindungen der Formel (VII) eingesetzt werden.

Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel (VII) sind diejenigen bevorzugt, in denen

M^4 Lithium, Magnesium oder Aluminium bedeutet und

R^{24} und R^{25} für C_1 – C_{10} –Alkyl stehen.

Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel (VII) sind *n*-Butyllithium, *n*-Butyl-*n*-octylmagnesium, *n*-Butyl-*n*-heptylmagnesium, Tri-*n*-hexylaluminium, Tri-*iso*-butylaluminium, Triethylaluminium und Trimethylaluminium und Mischungen davon.

Wenn eine Metallverbindung der Formel (VII) eingesetzt wird, ist sie bevorzugt in einer solchen Menge im Katalysator enthalten, dass das molare Verhältnis von M^4 aus Formel (VII) zu Über-

gangsmetall M^1 aus der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) von 800:1 bis 1:1, insbesondere von 200:1 bis 2:1, beträgt.

Besonders bevorzugt ist ein Katalysatorsystem enthaltend eine erfindungsgemäße Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) und mindestens einen Cokatalysator, welches zusätzlich einen Träger enthält.

Um ein solches geträgertes Katalysatorsystem zu erhalten, kann das trägerlose Katalysatorsystem mit einem Träger umgesetzt werden. Prinzipiell ist die Reihenfolge der Zusammengabe von Träger, der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindung und des Cokatalysators beliebig. Die erfindungsgemäße Organoübergangsmetallverbindung und der Cokatalysator können unabhängig voneinander oder gleichzeitig fixiert werden. Nach den einzelnen Verfahrensschritten kann der Feststoff mit geeigneten inerten Lösungsmitteln wie z. B. aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen gewaschen werden.

Als Träger werden vorzugsweise feinteilige Träger eingesetzt, die ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerter Feststoff sein können. Insbesondere kann der Träger ein poröser Feststoff wie Talk, ein Schichtsilikat, ein anorganisches Oxid oder ein feinteiliges Polymerpulver (z.B. Polyolefin) sein.

Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der Elemente Calcium, Aluminium, Silicium, Magnesium oder Titan sowie entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxidischen Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. MgO , ZrO_2 , TiO_2 oder B_2O_3 . Ein bevorzugtes Mischoxid ist beispielsweise calciniertes Hydrotalcit.

Die verwendeten Trägermaterialien weisen vorzugsweise eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m^2/g , ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 μm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 m^2/g , einem Porenvolumen im Bereich von 0,5 bis 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 μm . Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 400 m^2/g , einem Porenvolumen im Bereich von 0,8 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 100 μm .

Der anorganische Träger kann einer thermischen Behandlung z.B. zur Entfernung von adsorbiertem Wasser unterzogen werden. Eine solche Trocknungsbehandlung wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 300°C, vorzugsweise von 100 bis 200°C durchgeführt, wobei die Trocknung von 100 bis 200°C bevorzugt unter Vakuum und/oder Inertgasüberlagerung (z. B. Stickstoff) erfolgt, oder der anorganische Träger kann bei Temperaturen von 200 bis 1000°C

calciniert werden, um gegebenenfalls die gewünschte Struktur des Festkörpers und/oder die gewünschte OH-Konzentration auf der Oberfläche einzustellen. Der Träger kann auch chemisch behandelt werden, wobei übliche Trocknungsmittel wie Metallalkyle, bevorzugt Aluminiumalkyle, Chlorsilane oder SiCl_4 , aber auch Methylalumoxan zum Einsatz kommen können. Entsprechende Behandlungsmethoden werden zum Beispiel in WO 00/31090 beschrieben.

Das anorganische Trägermaterial kann auch chemisch modifiziert werden. Beispielsweise führt die Behandlung von Kieselgel mit $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ zur Fluorierung der Kieselgeloberfläche oder die Behandlung von Kieselgelen mit Silanen, die stickstoff-, fluor- oder schwefelhaltige Gruppen enthalten; führen zu entsprechend modifizierten Kieselgeloberflächen.

Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten vorzugsweise ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösungsmittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden. Es können auch funktionalisierte Polymerträger, z. B. auf Basis von Polystyrolen, eingesetzt werden, über deren funktionelle Gruppen, zum Beispiel Ammonium- oder Hydroxygruppen, mindestens eine der Katalysatorkomponenten fixiert werden kann.

In einer bevorzugten Form der Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems wird mindestens eine der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) in einem geeigneten Lösungsmittel mit mindestens einem Cokatalysator als aktivierende bzw. kationenbildende Verbindung in Kontakt gebracht, wobei ein lösliches oder unlösliches, bevorzugt ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird.

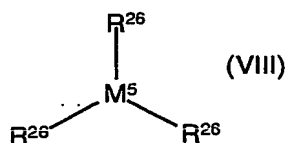
Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem dehydratisierten oder inertisierten Trägermaterial vermischt, das Lösungsmittel entfernt und das resultierende geträgerte Organoübergangsmetallverbindungskatalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösungsmittel vollständig oder zum größten Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgerte Katalysator wird üblicherweise als frei fließendes Pulver erhalten. Beispiele für die technische Realisierung des obigen Verfahrens sind in WO 96/00243, WO 98/40419 oder WO 00/05277 beschrieben.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist, zunächst den Cokatalysator bzw. die kationenbildende Verbindung auf der Trägerkomponente zu erzeugen und anschließend diesen geträgerten Cokatalysator bzw. diese kationenbildende Verbindung mit der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindung in Kontakt zu bringen.

Als Cokatalysatorsysteme sind daher ebenfalls Kombinationen von Bedeutung, die durch Zusammengabe von folgenden Komponenten erhalten werden:

1. Komponente: mindestens eine definierte Bor- oder Aluminiumverbindung,
2. Komponente: mindestens eine neutrale Verbindung, die mindestens ein acides Wasserstoffatom besitzt,
3. Komponente mindestens ein Träger, bevorzugt ein anorganischer oxidischer Träger und optional als 4. Komponente eine Base, bevorzugt eine organische stickstoffhaltige Base, wie zum Beispiel ein Amin, ein Anilinderivat oder ein Stickstoffheterocyclus.

Die bei der Herstellung dieser Trägercokatalysatoren eingesetzten Bor- oder Aluminiumverbindung sind bevorzugt solche der Formel (VIII)

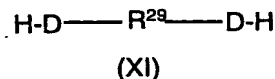
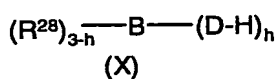
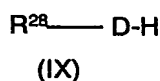


worin

- R^{26} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Halogenalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxy, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Halogenaryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryloxy, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenarylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenalkylaryl bedeuten, oder R^{26} ist eine OSiR^{27}_3 -Gruppe, worin
- R^{27} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Halogenalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxy, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Halogenaryl, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryloxy, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenarylalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylaryl, $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Halogenalkylaryl, bevorzugt Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl oder $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ -Arylalkyl bedeuten, und
- M^5 gleich Bor oder Aluminium, bevorzugt Aluminium ist.

Besonders bevorzugt als Verbindungen der Formel (VIII) sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium und Tri-isobutylaluminium zu nennen.

Bei den neutralen Verbindungen, die mindestens ein acides Wasserstoffatom besitzen und mit Verbindungen der Formel (VIII) reagieren können, handelt es sich bevorzugt um Verbindungen der Formeln (IX), (X) oder (XI),



worin

- R^{28} gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, ein borfreier organischer Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen wie $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Halogenalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxy, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl,

C_6-C_{20} -Halogenaryl, C_6-C_{20} -Aryloxy, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl, C_7-C_{40} -Halogenalkylaryl, ein $Si(R^{30})_3$ -Rest oder ein $CH(SiR^{30})_2$ -Rest bedeutet, worin

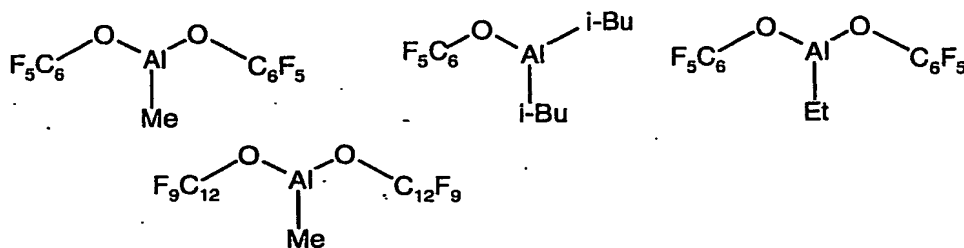
- R^{30} ein borfreier organischer Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{20} -Halogenaryl, C_6-C_{20} -Aryloxy, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl, C_7-C_{40} -Halogenalkylaryl ist, und
- R^{29} eine zweibindige organische Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen wie C_1-C_{20} -Alkylen, C_1-C_{20} -Halogenalkylen, C_6-C_{20} -Arylen, C_6-C_{20} -Halogenarylen, C_7-C_{40} -Arylalkylen, C_7-C_{40} -Halogenarylalkylen, C_7-C_{40} -Alkylarylen, C_7-C_{40} -Halogenalkylarylen bedeutet,
- D ein Element der 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder eine NR^{31} -Gruppe ist, worin R^{31} Wasserstoff oder ein C_1-C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie C_1-C_{20} -Alkyl oder C_6-C_{20} -Aryl ist, bevorzugt ist D gleich Sauerstoff, und
- h 1 oder 2 ist.

Geeignete Verbindungen der Formel (IX) sind Wasser, Alkohole, Phenolderivate, Thiophenolderivate oder Anilinderivate, wobei besonders die halogenierten und insbesondere die perfluorierten Alkohole und Phenole von Bedeutung sind. Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind Pentafluorphenol, 1,1-Bis-(pentafluorphenyl)-methanol oder 4-Hydroxy-2,2',3,3',4',5,5',6,6'-nonafluorbiphenyl.

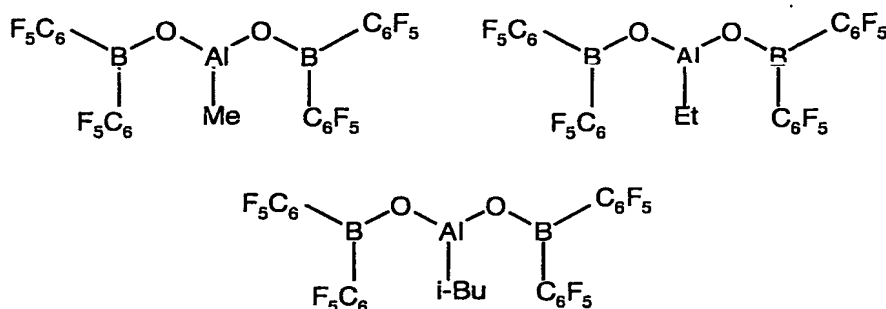
Geeignete Verbindungen der Formel (X) stellen Boronsäuren und Borinsäuren dar, wobei insbesondere Borinsäuren mit perfluorierten Arylresten, wie beispielsweise $(C_6F_5)_2BOH$, zu nennen sind.

Geeignete Verbindungen der Formel (XI) sind Dihydroxyverbindungen, bei denen die zweibindige kohlenstoffhaltige Gruppe bevorzugt halogeniert und insbesondere perfluoriert ist. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist 4,4'-Dihydroxy-2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluorbiphenyl Hydrat.

Beispiele für die Kombination von Verbindungen der Formel (VIII) mit Verbindungen der Formel (IX) oder (XI) sind Trimethylaluminium/Pentafluorphenol, Trimethylaluminium/1-Bis-(pentafluorphenyl)-methanol, Trimethylaluminium/4-Hydroxy-2,2',3,3',4',5,5',6,6'-nonafluorbiphenyl, Triethylaluminium/Pentafluorphenol oder Triisobutylaluminium/Pentafluorphenol oder Triethylaluminium/4,4'-Dihydroxy-2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluorbiphenyl Hydrat, wobei beispielsweise Umsetzungsprodukte folgender Art gebildet werden können.



Beispiele für die Umsetzungsprodukte aus der Reaktion mindestens einer Verbindung der Formel (VIII) mit mindestens einer Verbindung der Formel (X) sind:



Prinzipiell ist die Zusammengabe der Komponenten beliebig.

Gegebenenfalls werden die Umsetzungsprodukte aus der Reaktion mindestens einer Verbindung der Formel (VIII) mit mindestens einer Verbindung der Formel (IX), (X) oder (XI) und optional der organischen Stickstoffbase zusätzlich noch mit einer Organometallverbindung der Formel (III), (IV), (V) und / oder (VII) kombiniert, um dann mit dem Träger das Trägercokatalysatorsystem zu bilden.

In einer bevorzugten Ausführungsvariante werden die 1. Komponente, z. B. Verbindungen der Formel (VIII), und die 2. Komponente, z. B. Verbindungen der Formeln (IX), (X) oder (XI), sowie ein Träger als 3. Komponente und eine Base als 4. Komponente separat zusammengeben und anschließend miteinander umgesetzt, wobei die Umsetzung bevorzugt in einem inerten Lösungs- oder Suspensionsmittel stattfindet. Der gebildete Trägercokatalysator kann vom inerten Lösungs- und Suspensionsmittel befreit werden, bevor er mit der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) und gegebenenfalls einer Metallverbindung der Formel (VII) zum Katalysatorsystem umgesetzt wird.

Es ist weiterhin möglich, den Katalysatorfeststoff zunächst mit α -Olefinen, bevorzugt linearen C_2 - C_{10} -1-Alkene und insbesondere mit Ethylen oder Propylen vorzupolymerisieren und dann den resultierenden vorpolymerisierten Katalysatorfeststoff bei der eigentlichen Polymerisation zu verwenden. Üblicherweise liegt das Massenverhältnis von bei der Vorpolymerisation eingesetztem Katalysatorfeststoff zu hinzupolymerisiertem Monomer im Bereich von 1:0,1 bis 1:200.

Weiterhin kann als Additiv während oder nach der Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins, bevorzugt eines α -Olefins, beispielsweise Vinylcyclohexan, Styrol oder Phenyltrimethylvinylsilan, als modifizierende Komponente, ein Antistatikum oder eine geeignete inerte Verbindung wie ein Wachs oder Öl zugesetzt werden. Das molare Verhältnis von Additiven zu erfindungsgemäßer Organoübergangsmetallverbindung beträgt dabei üblicherweise von 1:1000 bis 1000:1, bevorzugt von 1:5 bis 20:1.

Die erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I) bzw. die sie enthaltenden Katalysatorsysteme eignen sich zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen.

Die vorliegende Erfindung betrifft damit auch ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation mindestens eines Olefins in Gegenwart eines Katalysatorsystems enthaltend mindestens eine der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I).

In der Regel wird das Katalysatorsystem zusammen mit einer weiteren Metallverbindung der allgemeinen Formel (VII), wobei diese sich von der oder den bei der Herstellung des Katalysatorsystems verwendeten Metallverbindungen der Formel (VII) unterscheiden kann, zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen eingesetzt. Die weitere Metallverbindung wird in der Regel dem Monomer oder dem Suspensionsmittel zugesetzt und dient zur Reinigung des Monomers von Substanzen, die die Katalysatoraktivität beeinträchtigen können. Es ist auch möglich dem Katalysatorsystem beim Polymerisationsprozess zusätzlich eine oder mehrere weitere cokatalytische bzw. kationenbildende Verbindungen zuzusetzen.

Bei den Olefinen kann es sich um funktionalisierte, olefinische ungesättigte Verbindungen wie Ester- oder Amidderivate der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise Acrylate, Methacrylate oder Acrylnitril, oder um unpolare olefinische Verbindungen handeln, worunter auch arylsubstituierte α -Olefine fallen.

Bevorzugt werden Olefine der Formel $R^m-CH=CH-R^n$ polymerisiert, worin R^m und R^n gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest, insbesondere einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atome, bedeuten, oder R^m und R^n zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können.

Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen oder 4-Methyl-1-penten oder unsubstituierte oder substituierte vinylaromatische Verbindungen wie Styrol und Styrol-derivate, oder Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, 1,7-Octadien, 5-Ethyliden-2-norbornen, Norbornadien, Ethylnorbornadien oder cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen. Bevorzugt sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen oder 4-Methyl-1-penten.

Besonders bevorzugt werden mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem Propylen oder Ethylen homopolymerisiert, oder Ethylen wird mit C_3 - C_8 - α -Olefinen wie Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen und/oder 1-Octen und/oder cyclischen Olefinen wie Norbornen und/oder Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,4-Hexadien, Norbornadien, Ethylidennorbornen oder Ethylnorbornadien, copolymerisiert oder besonders bevorzugt wird Propylen mit Ethylen und/oder 1-Buten

copolymerisiert. Beispiele für solche Copolymere sind Propylen/Ethylen-, Propylen/1-Buten-, Ethylen/1-Buten-, Ethylen/1-Hexen-, Ethylen/1-Octen-Copolymere, Ethylen/Propylen/Ethylidennorbornen- oder Ethylen/Propylen/1,4-Hexadien-Terpolymere.

Die Polymerisation kann in bekannter Weise in Masse, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen verwendeten Reaktoren durchgeführt werden. Sie kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich in einer oder mehreren Stufen erfolgen. Es kommen Lösungsverfahren, Suspensionsverfahren, gerührte Gasphasenverfahren oder Gasphasenwirbelschichtverfahren in Betracht. Als Lösungsmittel oder Suspensionsmittel können inerte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Iso-Butan, oder aber die Monomeren selbst verwendet werden.

Die Polymerisation kann bei Temperaturen im Bereich von -60 bis 300°C und Drücken im Bereich von 0,5 bis 3000 bar durchgeführt werden. Bevorzugt sind Temperaturen im Bereich von 50 bis 200°C, insbesondere von 60 bis 100°C, und Drücke im Bereich von 5 bis 100 bar insbesondere von 15 bis 70 bar. Die mittleren Verweilzeiten betragen dabei üblicherweise von 0,5 bis 5 Stunden, bevorzugt von 0,5 bis 3 Stunden. Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität kann bei der Polymerisation Wasserstoff verwendet werden. Weiterhin können auch übliche Zuschlagstoffe wie Antistatika mitverwendet werden. Zur Polymerisation kann das erfindungsgemäße Katalysatorsystem direkt eingesetzt werden, das heißt es wird pur in das Polymerisationssystem eingeführt, oder es wird zur besseren Dosierbarkeit mit inerten Komponenten wie Paraffinen, Ölen oder Wachsen versetzt.

Ganz besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme zur Herstellung von Propylen-Homopolymeren mit verminderter Isotaktizität das heißt erniedrigten Schmelzpunkten, zur Herstellung von hochmolekularen Ethylen-Propylen-Copolymeren und zur Herstellung von hochmolekularen Polyethylenen. Mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem lassen sich beispielsweise in einem zweistufigen Kaskadenprozess Polymermischungen herstellen, die in einer kristallinen Polyethylenmatrix einen ethylen-armen „Propylen-Ethylen-Rubber“ als elastische Phase enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die nach einem der oben genannten Polymerisationsverfahren erhältlichen Polyolefine, insbesondere Homo- und Copolymerisate des Propylens sowie Polyolefinzusammensetzungen, die die mit den erfindungsgemäßen Katalysatorsystemen erhältlichen Polyolefine enthalten.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere und diese enthaltende Polyolefinzusammensetzungen sind insbesondere zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper wie Fasern, Filamente, Spritzgußteile, Folien, Platten oder Großhohlkörper (z. B. Rohre) geeignet oder finden insbesondere Verwendung in Weichmacher- und Gleitmittelrezepturen, Schmelzkleberanwendungen, Beschichtungen, Abdichtmassen, Isolierungen, Ausgießmassen oder Schalldämmungsmaterialien.

Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert:

Beispiele

Allgemeine Angaben:

Die Synthese und Handhabung der metallorganischen Verbindungen und der Katalysatoren erfolgte unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Glove-Box und Schlenk-Technik). Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molsieb absolutiert. Tetrahydrofuran (THF), Diethylether und Toluol wurden über Natrium/Benzophenon, Pentan über Natrium/Benzophenon/Triglyme und Dichlormethan über Calciumhydrid durch mehrstündiges Refluxieren getrocknet, anschließend abdestilliert und über 4A Molsieb aufbewahrt.

Methylalumoxan (Lösung in Toluol; 30 Gew.% MAO) wurde von Albemarle Corp. und $\text{Al}(\text{iso-Bu})_3$ (1 M Lösung in Toluol) wurde von Aldrich Chemical Company bezogen.

Wasserfreies Heptan für die Suspensionspolymerisation wurde erhalten, indem Heptan durch eine mit 3A Molsieb gefüllte Säule und eine mit Aluminiumoxid gefüllte Säule geleitet wurde. Eaton's Reagenz wurde wie kommerziell erhalten eingesetzt (Aldrich; 7,5 Gew.% Phosphorpentoxid in Methansulfonsäure).

4-Phenyl-benzo[b]thiophen wurde analog zu M. Kloeze et. al., *J. Organic Chem.*, 19, 1511 (1953) synthetisiert.

Massenspektren wurden mit einem Gerät der Firma Hewlett Packard der Serie 6890 gemessen, das mit einem Massenanalysator der Serie 5973 (EI, 70 eV) ausgerüstet war.

NMR Spekten organischer und metallorganischer Verbindungen wurden mit einem Varian Unity-300 NMR Spektrometer bei Raumtemperatur aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen werden relativ zu SiMe_4 angegeben.

Bestimmung der Schmelztemperatur:

Die Schmelztemperatur T_m wurde durch DSC-Messung nach ISO-Norm 3146 in einer ersten Aufheizphase mit einer Aufheizrate von 20°C pro Minute bis 200°C, einer dynamische Kristallisation mit einer Kühlrate von 20°C pro Minute bis 25°C und einer zweiten Aufheizphase mit einer Aufheizrate von 20°C pro Minute wiederum bis 200°C ermittelt. Die Schmelztemperatur war dann die Temperatur, bei der die in der zweiten Aufheizphase gemessene Kurve der Enthalpie gegen die Temperatur das Maximum aufwies.

Gelpermeationschromatographie:

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde bei 145°C in 1,2,4-Trichlorbenzol durchgeführt, wobei eine GPC-Apparatur 150C der Fa. Waters zum Einsatz kam. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software Win-GPC der Fa. HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard- und Software mbH, Ober-Hilbersheim. Die Kalibrierung der Säulen erfolgte mittels Polypropylenstandards mit Molmassen von 100 bis 10^7 g/mol. Es wurden Massenmittel (M_w) und

Zahlenmittel (M_n) der Molmassen der Polymerisate bestimmt. Der Q-Wert ist das Verhältnis von Massenmittel (M_w) zu Zahlenmittel (M_n).

Bestimmung der Viskositätszahl (I.V.):

Die Viskositätszahl wurde in einem Ubbelohde-Viskosimeter PVS 1 mit einem Messkopf S 5 (bei- des Fa. Lauda) in Decalin bei 135 °C bestimmt. Zur Probenvorbereitung wurden 20 mg Polymer über 2 h bei 135 °C in 20 ml Decalin gelöst. 15 ml der Lösung wurden in das Viskosimeter gegeben, das Gerät führte min. drei Laufzeitmessungen durch, bis ein konsistentes Ergebnis erreicht wurde. Aus den Laufzeiten errechnete sich die I.V. über $I.V. = (t/t_0 - 1) \cdot 1/c$ mit t : Mittelwert der Laufzeit der Lösung, t_0 : Mittelwert der Laufzeit des Lösungsmittels, c : Konzentration der Lösung in g/ml.

Beispiele

1. $\{Me_2Si(2-Me-8-Ph-Benzo[b]cyclopenta[d]thien-3-yl)_2\}ZrCl_2$ (1)

1a) Synthese von 2-Methyl-8-phenyl-1,2-dihydro-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-on (1a)

Eine Mischung von 10 g 4-Phenyl-benzo[b]thiophen (47,6 mmol) und 4,8 ml Methacrylsäure (56,6 mmol) wurde innerhalb von 30 Minuten zu 100 ml Eaton's Reagenz gegeben, wobei die Reaktionstemperatur während der Zugabe 80°C betrug. Das Reaktionsgemisch wurde auf 60°C abgekühlt und unter kräftigem Rühren langsam in 400 ml Wasser eingerührt. Durch Zugabe von 250 ml Dichlormethan wurde das ausgefallene Produkt gelöst. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase mit einer gesättigten Lösung von Natriumhydrogencarbonat und mit Wasser gewaschen und anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und es wurden 12 g Produkt erhalten. Das Produkt wies laut GC eine Reinheit von 90% auf und bestand aus zwei Isomeren, die im Verhältnis von etwa 7:3 (Thiophen-3-on : Thiophen-1-on) vorlagen.

1H -NMR des Hauptisomers ($CDCl_3$): δ = 7,8 (d, 1H), 7,2-7,5 (m, 7H), 2,85 (m, 1H), 2,7 (d, 1H), 2,05 (d, 1H), 1,1 (d, 3H) ppm; EIMS: m/z (%) = 278 ($[M]^+$, 100), 263 (65), 249 (13), 234 (21), 221 (47), 202 (16), 189 (9), 176 (6), 163 (8), 151 (3), 139 (3).

1b) 2-Methyl-8-phenyl-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen (1b)

Eine Lösung von 81,4 g 2-Methyl-8-phenyl-1,2-dihydro-benzo[b]cyclopenta[d]thiophenon (0,29 mol) (1a) in 800 ml THF wurde bei 0°C mit 225 ml einer 1,0 molaren Lösung von Lithiumaluminiumhydrid (0,23 mol) in Diethylether versetzt. Es wurde 4 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Anschließend wurden vorsichtig 25 ml Wasser zugegeben und die entstandene Suspension wurde über eine Schicht von Celite filtriert und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel entfernt und ein brauner glasiger Feststoff erhalten. Der Feststoff wurde in 400 ml Toluol gelöst und nach Zugabe von 2,0 g p-Toluolsulfonsäure für 2 Stunden bei 70°C gerührt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit einer gesättigten Lösung von Natriumhy-

drogencarbonat und mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abtrennung des Trocknungsmittels wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (5% Methylenchlorid in Hexan als Laufmittel). Es wurden 39 g (52%) (1b) als hellgelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 2-isomers: δ = 7,6 (m, 1H), 7,4 (m, 5H), 7,2 (m, 2H), 6,54 (s) und 5,8 (s) (1H total), 3,28 (s) und 2,79 (s) (2H total), 2,08 (s) und 2,02 (s) (3H total) ppm. EIMS: m/z (%) = 262 (M^+ , 100), 245 (21), 234 (5), 221 (16), 202 (10), 184 (5), 163 (3), 122 (5).

1c) Dimethyl-bis-(2-methyl-8-phenyl-3H-benzo[*b*]cyclopenta[*d*]thiophen-3-yl)-silan (1c)

Eine Lösung von 19,0 g 2-Methyl-8-phenyl-benzo[*b*]cyclopenta[*d*]thiophen (72,5 mmol) in 100 ml Tetrahydrofuran wurde auf -78°C abgekühlt und mit 29 ml einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (2,5 M, 72,5 mmol) versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Die tiefschwarze Lösung wurde bei -78°C tropfenweise zu einer Lösung von 4,66 g Dichlordimethylsilan (36,2 mmol) in 50 ml THF gegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch langsam auf 50°C erwärmt und für 16 Stunden gerührt. 10 ml einer gesättigten Lösung von Ammoniumchlorid wurden langsam zugegeben, die Phasen wurden getrennt, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt als zähflüssiges Öl erhalten. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel chromatographiert (Methylenchlorid (20%)/Hexan) und es wurden 12,7 g (61%) des Silans (1c) als zähflüssiges Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Mehrere Isomere: δ = 7,7-7,9 (m, 2H); 7,3-7,6 (m, 10H); 7,1-7,3 (m, 4H); 6,05 (s), 5,95 (s), (1H total); 4,05 (s), 3,9 (s), 3,85 (s), (1H total); 2,95 (s), 2,9 (s), (2H total); 1,95 (s), 2,05 (s), 2,1 (s), 2,15 (s), 2,2 (s), (6H total), -0,2 (m), 0,2 (s), 0,35 (s), (6H total) ppm.

1 Darstellung von $(\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-8-Ph-Benzo}[b]\text{cyclopenta}[d]\text{thien-3-yl})_2)\text{ZrCl}_2$ (1)

Eine Lösung von 12,7 g Dimethyl-bis-(2-methyl-8-phenyl-3H-benzo[*b*]cyclopenta[*d*]thiophen-3-yl)-silan (21,9 mmol) in 200 ml Diethylether wurde auf -78°C abgekühlt und mit 17,5 ml einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (2,5 M, 43,8 mmol) versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt. Zu dem Rückstand wurden 5,1 g Zirkoniumtetrachlorid (21,9 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung wurde in 100 ml Hexan, das 2 ml Diethylether enthielt, suspendiert und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der gelbe Feststoff wurde mit Hilfe einer Umkehrfritte isoliert, der Filterkuchen mit 20 ml Hexan und 20 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 16,7 g Rohprodukt erhalten. 6 g des Rohproduktes wurden in 150 ml Methylenchlorid aufgerührt und die Suspension über Celite filtriert. Das Filtrat wurde vollständig eingeeengt und es wurden 4 g Rohmetallocen mit einem Rac/Meso-Isomerenverhältnis von etwa 40/60 erhalten. Das Rohmetallocen wurde in 30 ml Aceton aufgerührt und der Feststoff durch Filtration isoliert. Der Filterkuchen wurde mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 0,6 g des reinen Rac-Isomers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7,65$ (m, 2H), 7,25-7,5 (m, 14H), 6,2 (s, 2H), 2,25 (s, 6H), 1,1 (s, 6H) ppm.

Röntgenstrukturanalyse: Die Figuren 1a und 1b zeigen die Struktur der Verbindung (1) aus unterschiedlichen Perspektiven.

Beispiel P1 Homopolymerisation von Propen

In einem trockenen und mit Stickstoff gespülten 1l-Reaktor wurden 4 ml einer Lösung von Triisobutylaluminium in Toluol (4 mmol, 1M) vorgelegt. Bei 30°C wurden 250 g Propylen eingefüllt und der Reaktorinhalt auf eine Temperatur von 65°C erwärmt. Eine Katalysatorlösung, hergestellt durch Zugabe von 0,6 mg des Metallocenes (1) aus Beispiel 1 gelöst in 1,2 ml Toluol und 0,8 ml einer Lösung von Methylalumoxan in Toluol (3,8 mmol, 30 Gew.%) und anschließender 10 minütiger Nachreaktion, wurde zusammen mit 50 g Propylen in den Reaktor eingeschleust. Der Reaktorinhalt wurde für 1 Stunde bei 65°C gerührt und die Polymerisationsreaktion durch Entspannen des Reaktors beendet. Beim Verdampfen des Propens kühlte der Reaktor auf Raumtemperatur ab. Nach 10 minütigem Spülen des Reaktors mit Stickstoff wurden 5 ml Methanol zum Reaktorinhalt zugegeben. Das Polymer wurde in Toluol gelöst aus dem Reaktor entnommen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels Toluol wurde das Polymer im Vakuum bei 50°C für 2 Stunden getrocknet. Es wurden 28,2 g Polypropylen erhalten. Die Ergebnisse der Polymerisation und die Ergebnisse der Polymeranalytik sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Pentadenanalyse mittels $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum: mmmm: 11,61%; mmmr: 13,91%; mmmr: 7,13%; mmrr: 8,97%; xmr: 25,83%; mrm: 19,78%; rrr: 1,63%; rrm: 4,90%; mrm: 6,24%.

Triadenanalyse mittels $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum: mm: 32,65%; mr: 54,57%; rr: 12,77%.

Beispiel P2 Homopolymerisation von Propen

Die Polymerisation wurde analog zu Beispiel P1 durchgeführt. 4 ml einer Lösung von Triisobutylaluminium in Toluol (4 mmol, 1M) wurden zusammen mit 250 g Propylen bei 30°C vorgelegt und auf 50°C erwärmt. Eine Katalysatorlösung, hergestellt durch Zugabe von 2,0 mg des Metallocenes (1) aus Beispiel 1 gelöst in 4 ml Toluol und 0,8 ml einer Lösung von Methylalumoxan in Toluol (3,8 mmol, 30 Gew.%) und anschließender 10 minütiger Nachreaktion, wurde zusammen mit 50 g Propylen in den Reaktor eingeschleust. Der Reaktorinhalt wurde für 0,5 Stunden bei 50°C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion und Aufarbeitung des Polymers wurden 8 g Polypropylen erhalten. Die Ergebnisse der Polymerisation und die Ergebnisse der Polymeranalytik sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel P3 Copolymerisation von Propen mit Ethen

Die Polymerisation wurde analog zu Beispiel P2 durchgeführt. In einem trockenen und mit Stickstoff gespülten 1l-Reaktor wurden 4 ml einer Lösung von Triisobutylaluminium in Toluol (4 mmol, 1M) vorgelegt. Bei 30°C wurden 250 g Propylen eingefüllt und der Reaktorinhalt auf eine Temperatur von 50°C erwärmt. Eine Katalysatorlösung, hergestellt durch Zugabe von 2,0 mg des Metallocenes (1) aus Beispiel 1 gelöst in 4 ml Toluol und 0,8 ml einer Lösung von Methylalu-

moxan in Toluol (3,8 mmol, 30 Gew.%) und anschließender 10 minütiger Nachreaktion, wurde zusammen mit 50 g Propylen in den Reaktor eingeschleust. Ethylen wurde mit einem Überdruck von 6 bar in den Reaktor gegeben. Der Reaktorinhalt wurde für 0,5 Stunden bei 50°C gerührt, wobei der Ethylenüberdruck durch Nachdosieren von Ethylen aufrecht erhalten wurde. Nach Beendigung der Reaktion und Aufarbeitung der Polymers wurden 57 g Polymer erhalten. Die Ergebnisse der Polymerisation sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel P4 Copolymerisation von Propen mit Ethen

Die Polymerisation wurde analog zu Beispiel P3 durchgeführt. 4 ml einer Lösung von Triisobutylaluminium in Toluol (4 mmol, 1M) wurden zusammen mit 250 g Propylen bei 30°C vorgelegt und auf 50°C erwärmt. Eine Katalysatorlösung, hergestellt durch Zusammengabe von 2,0 mg des Metallocenes (1) aus Beispiel 1 gelöst in 4 ml Toluol und 0,8 ml einer Lösung von Methylalumoxan in Toluol (3,8 mmol, 30 Gew.%) und anschließender 10 minütiger Nachreaktion, wurde zusammen mit 50 g Propylen in den Reaktor eingeschleust. Ethylen wurde mit einem Überdruck von 12 bar in den Reaktor gegeben. Der Reaktorinhalt wurde für 0,5 Stunden bei 50°C gerührt, wobei der Ethylenüberdruck durch Nachdosieren von Ethylen aufrecht erhalten wurde. Nach Beendigung der Reaktion und Aufarbeitung der Polymers wurden 117 g Polymer erhalten. Die Ergebnisse der Polymerisation sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Beispiel	ÜGM [mg]	Polym.- zeit [h]	Ethen [bar]	Polym.- temperatur [°C]	Aktivität [kg/(g * h)]	Viskositäts- * zahl [dl/g]	Mw [kg/mol]	Q	Ethen- gehalt [Gew.%]
P1	0,6	1,0	0	65	47	1,16	136	1,7	0
P2	2,0	0,5	0	50	8	1,39			0
P3	2,0	0,5	6	50	57	4,28			4
P4	2,0	0,5	12	50	117	7,00			39

Einheiten und Abkürzungen: Aktivität in kg Polymer / (g Übergangsmetalverbindung * h Polymerisationszeit); Gewichtsgemittelte Molmasse bestimmt durch GPC; Polydispersität Q = Mn/Mw; Ethengehalt bestimmt durch IR-Spektroskopie.

Beispiel P5 Homopolymerisation von Ethen

In einem trockenen und mit Stickstoff gespülten 1l-Reaktor wurden 2 ml einer 1 molaren Lösung von Triisobutylaluminium in Toluol (2 mmol) vorgelegt. Bei 30°C wurden 500 ml trockenes Heptan eingefüllt. Eine Katalysatorlösung, hergestellt durch Zusammengabe von 0,1 mg des Metallocenes (1) (0,135 µmol) aus Beispiel 1 gelöst in 1,0 ml Toluol und 0,45 ml einer Lösung von Methylalumoxan in Toluol (0,7 mmol, 10 Gew.%) und anschließender 10 minütiger Nachreaktion, wurde in den Reaktor eingeschleust. Der Reaktor wurde auf 80°C erhitzt und Ethylen wurde mit einem Überdruck von 10 bar in den Reaktor gegeben. Der Reaktorinhalt wurde für 10 Minuten bei 80°C

gerührt und die Polymerisationsreaktion durch Entspannen des Reaktors beendet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 5 ml Methanol zum Reaktorinhalt zugegeben. Das Polymer wurde isoliert und im Vakuum bei 50°C für 4 Stunden getrocknet. Es wurden 16,6 g Polyethylen erhalten. Die Ergebnisse der Polymerisation und die Ergebnisse der Polymeranalytik sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Beispiel P6 Homopolymerisation von Ethen

Die Polymerisation wurde analog zu Beispiel P5 durchgeführt. 2 ml einer 1 molaren Lösung von Triisobutylaluminium in Toluol (2 mmol) wurden zusammen mit 500 ml Heptan bei 30°C vorgelegt. Eine Katalysatorlösung, hergestellt durch Zusammengabe von 0,1 mg des Metallocenes (1) (0,135 μmol) aus Beispiel 1 gelöst in 1,0 ml Toluol und 0,45 ml einer Lösung von Methylalumoxan in Toluol (0,7 mmol, 10 Gew.%) und anschließender 10 minütiger Nachreaktion, wurde in den Reaktor eingeschleust. Nach Erhitzen auf 80°C wurde Ethylen mit einem Überdruck von 10 bar in den Reaktor gegeben. Der Reaktorinhalt wurde für 20 Minuten bei 80°C gerührt, wobei der Ethylenüberdruck durch Nachdosieren von Ethylen aufrecht erhalten wurde. Nach Beendigung der Reaktion und Aufarbeitung der Polymers wurden 18,7 g Polyethylen erhalten. Die Ergebnisse der Polymerisation und die Ergebnisse der Polymeranalytik sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Beispiel P7 Homopolymerisation von Ethen

Die Polymerisation wurde analog zu Beispiel P6 durchgeführt. 2 ml einer 1 molaren Lösung von Triisobutylaluminium in Toluol (2 mmol) wurden zusammen mit 500 ml Heptan bei 30°C vorgelegt. Eine Katalysatorlösung, hergestellt durch Zusammengabe von 0,1 mg des Metallocenes (1) (0,135 μmol) aus Beispiel 1 gelöst in 1,0 ml Toluol und 0,45 ml einer Lösung von Methylalumoxan in Toluol (0,7 mmol, 10 Gew.%) und anschließender 10 minütiger Nachreaktion, wurde in den Reaktor eingeschleust. Nach Erhitzen auf 80°C wurde Ethylen mit einem Überdruck von 10 bar in den Reaktor gegeben. Der Reaktorinhalt wurde für 30 Minuten bei 80°C gerührt, wobei der Ethylenüberdruck durch Nachdosieren von Ethylen aufrecht erhalten wurde. Nach Beendigung der Reaktion und Aufarbeitung der Polymers wurden 21,5 g Polyethylen erhalten. Die Ergebnisse der Polymerisation und die Ergebnisse der Polymeranalytik sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel CP1 Homopolymerisation von Ethen

Die Polymerisation wurde analog zu Beispiel P7 durchgeführt. 2 ml einer 1 molaren Lösung von Triisobutylaluminium in Toluol (2 mmol) wurden zusammen mit 500 ml Heptan bei 30°C vorgelegt. Eine Katalysatorlösung, hergestellt durch Zusammengabe von 0,1 mg Ethylenbisindenylzirkoniumdichlorid gelöst in 1,0 ml Toluol und 0,8 ml einer Lösung von Methylalumoxan in Toluol (1,2 mmol, 10 Gew.%) und anschließender 10 minütiger Nachreaktion, wurde in den Reaktor einge-

schleust. Nach Erhitzen auf 80°C wurde Ethylen mit einem Überdruck von 10 bar in den Reaktor gegeben. Der Reaktorinhalt wurde für 30 Minuten bei 80°C gerührt, wobei der Ethylenüberdruck durch Nachdosieren von Ethylen aufrecht erhalten wurde. Nach Beendigung der Reaktion und Aufarbeitung der Polymers wurden 11,8 g Polyethylen erhalten. Die Ergebnisse der Polymerisation und die Ergebnisse der Polymeranalytik sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Beispiel P8 Homopolymerisation von Ethen in Gegenwart von Wasserstoff

Die Polymerisation wurde analog zu Beispiel P7 durchgeführt. 2 ml einer 1 molaren Lösung von Triisobutylaluminium in Toluol (2 mmol) wurden zusammen mit 500 ml Heptan bei 30°C vorgelegt. Eine Katalysatorlösung, hergestellt durch Zusammengabe von 0,1 mg des Metallocenes (1) aus Beispiel 1 gelöst in 1,0 ml Toluol und 0,45 ml einer Lösung von Methylalumoxan in Toluol (0,7 mmol, 10 Gew.%) und anschließender 10 minütiger Nachreaktion, wurde in den Reaktor eingeschleust. 100 ml Wasserstoff wurden in den Reaktor geleitet. Nach Erhitzen auf 80°C wurde Ethylen mit einem Überdruck von 10 bar in den Reaktor gegeben. Der Reaktorinhalt wurde für 30 Minuten bei 80°C gerührt, wobei der Ethylenüberdruck durch Nachdosieren von Ethylen aufrecht erhalten wurde. Nach Beendigung der Reaktion und Aufarbeitung der Polymers wurden 12,6 g Polyethylen erhalten. Die Ergebnisse der Polymerisation und die Ergebnisse der Polymeranalytik sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

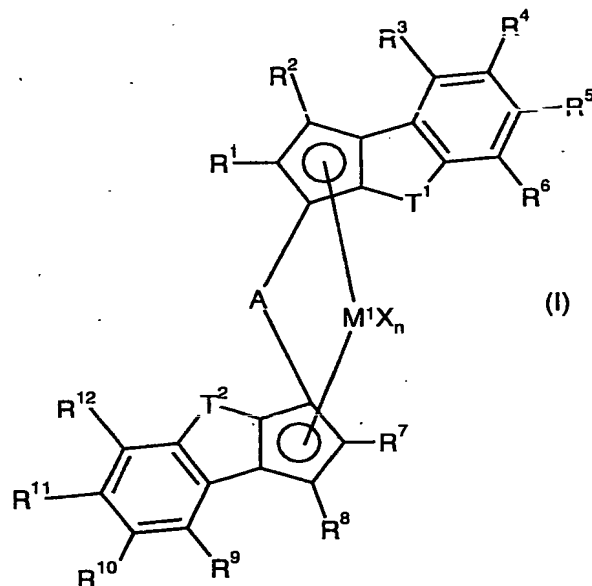
Tabelle 2

Beispiel	ÜGM [mg]	Polym.- zeit [h]	Wasser- stoff [ml]	Polymer- Ausbeute [g]	Aktivität [kg/(g * h)]	Viskositätszahl [dl/g]	Schmelz- temp. [°C]
P5	0,1	1/6	0	13,6	816	14,7	141
P6	0,1	1/3	0	18,7	562	13,8	141
P7	0,1	1/2	0	21,5	430	15,7	144
CP1	0,1	1/2	0	11,8	236	1,1	143
P8	0,1	1/2	100	12,6	252	1,14	140

Alle Polymerisationen von Ethylen wurden in Heptan (500ml) in Gegenwart von 2 mmol TIBA bei 80°C und 10 bar Ethendruck durchgeführt; das Verhältnis von $Al_{MAO}/Zr_{ÜGM}$ betrug etwa 5270; Einheiten und Abkürzungen: Aktivität in $kg_{Polymer} / (g_{Übergangsmetallverbindung} * h_{Polymerisationszeit})$.

Patentansprüche

1. Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I)



worin

- M^1 ein Element der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden ist,
- X gleich oder verschieden ist und ein organischer oder anorganischer Rest ist, wobei zwei Reste X auch miteinander verbunden sein können,
- n eine natürliche Zahl von 1 bis 4 ist,
- T^1, T^2 gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-O-$, $-S-$, $-Se-$, $-Te-$, $-N(R^{13})-$, $-P(R^{13})-$, $-As(R^{13})-$, $-Sb(R^{13})-$, $-Si(R^{13})_2-$, $-C(R^{13}R^{14})-C(R^{13}R^{15})-$ und $-C(R^{14})=C(R^{15})-$, stehen, worin R^{13} , R^{14} und R^{15} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten,
- R^1, R^7 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten,
- R^2, R^8 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten,

R^3, R^9 gleich oder verschieden sind und Halogen oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei R^3 ungleich Methyl ist, falls T^1 gleich $-C(H)=C(H)-$ ist,

$R^4, R^5, R^6, R^{10}, R^{11}$ und R^{12} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten, oder jeweils zwei benachbarte Reste $R^4, R^5, R^6, R^{10}, R^{11}$ und R^{12} zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein mono- oder polycyclisches, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bilden, das auch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen O, S, Se, Te, N, P, As, Sb und Si, enthalten kann

oder,

falls T^1 oder T^2 für $-O-$, $-S-$, $-Se-$ oder $-Te-$ stehen, der Rest R^3 zusammen mit R^4 und/oder der Rest R^9 zusammen mit R^{10} jeweils ein mono- oder polycyclisches, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bildet, das auch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen O, S, Se, Te, N, P, As, Sb und Si, enthalten kann,

und

A eine Brücke bestehend aus einem zweibindigen Atom oder einer zweibindigen Gruppe ist.

2. Organoübergangsmetallverbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1,

worin

M^1 ein Element der 4. Gruppe des Periodensystems der Elemente ist,

n gleich 2 ist,

T^1, T^2 gleich sind und $-O-$, $-S-$, $-Se-$ oder $-Te-$ bedeuten,

R^1, R^7 gleich sind und einen C_1 - C_{10} -Alkylrest bedeuten,

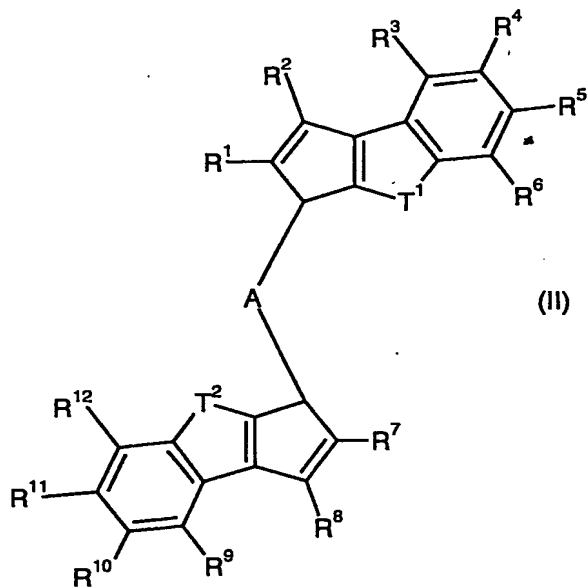
R^2, R^8 gleich sind und Wasserstoff bedeuten,

- R^3, R^9 gleich oder verschieden sind und einen substituierten oder unsubstituierten C_6 - C_{40} -Arylrest oder C_2 - C_{40} -heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe O, N, S und P bedeuten,
- R^4, R^5, R^{10} und R^{11} gleich sind und Wasserstoff bedeuten,
- R^6, R^{12} gleich sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten,
- A eine substituierte Silylengruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Ethylengruppe bedeutet,

und

die anderen Variablen die Bedeutung wie in Formel I haben.

3. Biscyclopentadienylligandsystem der Formel (II)



oder seiner Doppelbindungsisomere,

worin die Variablen $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, T^1, T^2$ und A wie in Formel (I) definiert sind.

4. Biscyclopentadienylligandsystem der Formel (II) gemäß Anspruch 3,

worin

T^1, T^2 gleich sind und -O-, -S-, -Se- oder -Te- bedeuten,

R^1, R^7 gleich sind und einen C_1 - C_{10} -Alkylrest bedeuten,

R^2, R^8 gleich sind und Wasserstoff bedeuten,

R^3, R^9 gleich oder verschieden sind und einen substituierten oder unsubstituierten C_6 - C_{40} -Arylrest oder C_2 - C_{40} -heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe O, N, S oder P bedeuten,

R^4, R^5, R^{10} und R^{11} gleich sind und Wasserstoff bedeuten,

R^6, R^{12} gleich sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten,

und

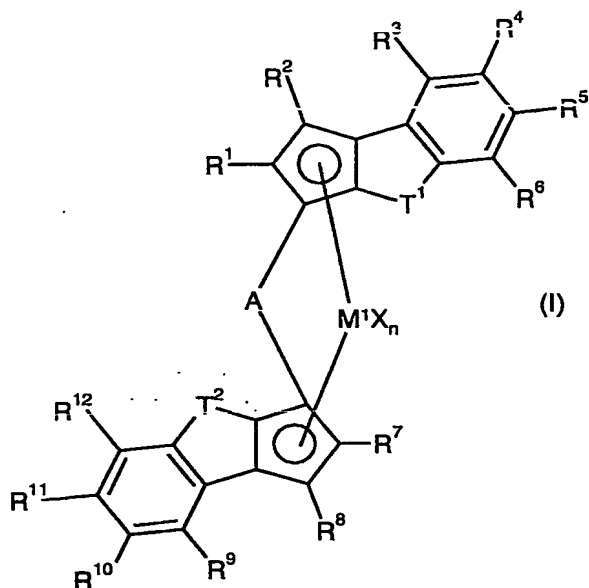
A eine substituierte Silylengruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Ethylengruppe bedeutet.

5. Katalysatorsystem zur Polymerisation von Olefinen enthaltend mindestens eine Organoübergangsmetallverbindung gemäß Anspruch 1 oder 2 und mindestens einen Cokatalysator, der in der Lage ist, die Organoübergangsmetallverbindung in eine gegenüber mindestens einem Olefin polymerisationsaktive Spezies zu überführen.
6. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 5, welches zusätzlich einen Träger enthält.
7. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation mindestens eines Olefins in Gegenwart eines Katalysatorsystems gemäß Anspruch 5 oder 6.
8. Verwendung eines Biscyclopentadienylligandsystems gemäß Anspruch 3 oder 4 zur Herstellung einer Organoübergangsmetallverbindung.
9. Verfahren zur Herstellung einer Organoübergangsmetallverbindung enthaltend die Umsetzung eines Biscyclopentadienylligandsystems gemäß Anspruch 3 oder 4 oder eines daraus hergestellten Bisanions mit einer Übergangsmetallverbindung.

10. Polyolefin erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 7.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Organoübergangsmetallverbindungen der Formel (I)



worin

- M^1 ein Element der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden ist,
- X gleich oder verschieden ist und ein organischer oder anorganischer Rest ist, wobei zwei Reste X auch miteinander verbunden sein können,
- n eine natürliche Zahl von 1 bis 4 ist,
- T^1, T^2 gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -O-, -S-, -Se-, -Te-, $-N(R^{13})-$, $-P(R^{13})-$, $-As(R^{13})-$, $-Sb(R^{13})-$, $-Si(R^{13})_2-$, $-C(R^{13}R^{14})-C(R^{13}R^{15})-$ und $-C(R^{14})=C(R^{15})-$, stehen, worin R^{13} , R^{14} und R^{15} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten,
- R^1, R^7 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten,
- R^2, R^8 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten,

R^3 , R^9 gleich oder verschieden sind und Halogen oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei R^3 ungleich Methyl ist, falls T^1 gleich $-C(H)=C(H)-$ ist,

R^4 , R^5 , R^6 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten, oder jeweils zwei benachbarte Reste R^4 , R^5 , R^6 , R^{10} , R^{11} und R^{12} zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein mono- oder polycyclisches, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bilden, das auch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen O, S, Se, Te, N, P, As, Sb und Si, enthalten kann,

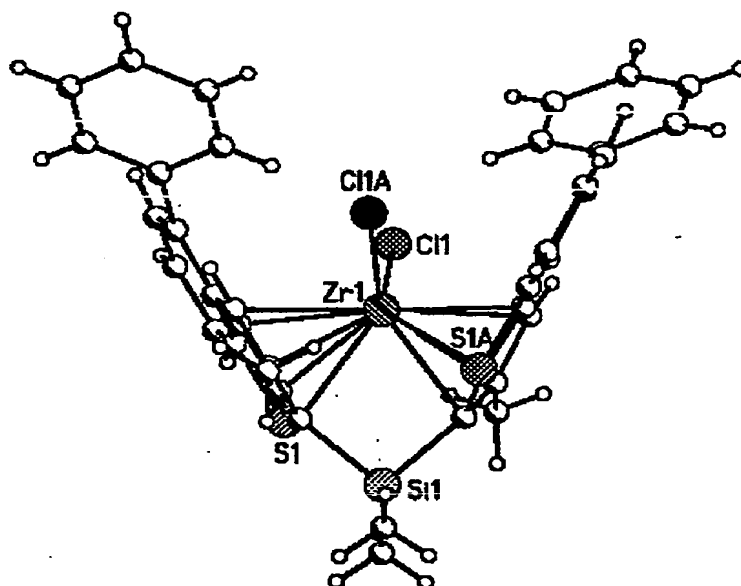
oder,

falls T^1 oder T^2 für -O-, -S-, -Se- oder -Te- stehen, der Rest R^3 zusammen mit R^4 und/oder der Rest R^9 zusammen mit R^{10} jeweils ein mono- oder polycyclisches, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bildet, das auch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen O, S, Se, Te, N, P, As, Sb und Si, enthalten kann,

und

A eine Brücke bestehend aus einem zweibindigen Atom oder einer zweibindigen Gruppe ist,

Biscyclopentadienylligandsysteme mit einem solchen Substitutionsmuster, Katalysatorsysteme enthaltend mindestens eine der erfindungsgemäßen Organoübergangsmetallverbindungen, ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation mindestens eines Olefins in Gegenwart eines der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme sowie die so erhältlichen Polyolefine, die Verwendung der erfindungsgemäßen Biscyclopentadienylligandsysteme zur Herstellung von Organoübergangsmetallverbindungen und ein Verfahren zur Herstellung von Organoübergangsmetallverbindungen unter Verwendung der Biscyclopentadienylligandsysteme.

Fig. 1a**Fig. 1b**